PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1937. Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

P. Graßmann und H. Eicke, Neue Erscheinungen bei der Induktion von Strömen in Supraleitern. S. 429.

H. Ebert und A. Kußmann, Änderung der Sättigungsmagnetisierung durch allseitigen Druck. S. 437.

A. Schulze, Über die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium für Freileitungen. S. 445.

E. Lau, Erhöhung des Auflösungsvermögens von Mikroskop und Fernrohr. S. 446.

S. Erk, Der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen. Mit Tafel II, III und IV. S. 449.

H. Siedentopf, Über Körnigkeit, Dichteschwankungen u. Vergrößerungsfähigkeit photographischer Negative. S. 454.

S. Mizushima, Y. Morino und M. Kubo, Dipolmoment und Ramaneffekt von Molekülen mit drehbaren Gruppen. II. S. 459.

E. Gundert, Nachweis der Abbildungsfehler von Elektronenlinsen nach der Fadenstrahlmethode. S. 462

Besprechungen:

Chemikertaschenbuch. S. 467.

S. Flügge und A. Krebs, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. S. 467.

C. Hoffmeister, Die Meteore, ihre kosmischen und irdischen Beziehungen. S. 498.

Berichtigung. S. 468.

Nachrichten. S. 468.

ABHANDLUNGEN.

Neue Erscheinungen bei der Induktion von Strömen in Supraleitern.

Von P. Graßmann und H. Eicke.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Einleitung.

Mit der schon früher[1]) beschriebenen Anordnung zur Messung extrem kleiner Widerstände durch Induktion eines Dauerstroms in einem geschlossenen supraleitenden Ring und Bestimmung der zeitlichen Energieabnahme dieses Stroms sollte das Verhalten des Supraleiters in einem Stromstärke- und Temperaturgebiet untersucht werden, in dem zwar mit dem Galvanometer noch längst kein Widerstand nachweisbar ist, in dem man jedoch wegen der großen Empfindlichkeit der Methode hoffen konnte, die ersten Anzeichen für das Auftreten eines Ohmschen Widerstands zu finden. Die Versuche ergaben, daß sich ein Supraleiter im untersuchten Temperaturgebiet (bei manchen Proben noch 1—2° unterhalb des mit dem Galvanometer meßbaren Widerstandsabfalls) nicht wie ein Leiter mit unendlich großer Leitfähigkeit verhält. Dieses abweichende Verhalten konnte jedoch nicht durch einen noch bestehenden sehr kleinen Ohmschen Widerstand erklärt werden. Es zeigte sich nämlich, daß bei der erstmaligen Induktion eines Dauerstroms nur ein Teil der induzierten Energie als elektrische Energie des Dauerstroms in Erscheinung tritt, während der Rest in einer noch unbekannten Form vom Supraleiter verschluckt wird. Wird ein zweites und drittes Mal ein gleichstarker und gleichgerichteter Dauerstrom induziert, so tritt jedoch keine weitere Energieaufnahme des Supraleiters mehr auf. Die Diskussion ergibt, daß dies Verhalten in Anlehnung an eine von J. Stark[1]) geäußerte Vorstellung wahrscheinlich durch eine Ausrichtung der Elektronen im Supraleiter gedeutet werden muß.

1) P. Graßmann, Physik. Zeitschr. **37**, 569 bis 578, 1936.

2. Durchführung der Messungen.

Die Versuche wurden im Prinzip wieder wie früher durchgeführt: Ein leichter supraleitender Ring ist an einem dünnen Glasstab befestigt und mittels eines Quarzfadens (Direktionskraft $\sim 10^{-2}$ dyn · cm) in einem schwachen, eisenfreien Magnetfeld — dem Meßfeld — so aufgehängt, daß in ihm fließende schwache Dauerströme mittels Spiegel und Skala leicht nachgewiesen werden können (Meßgenauigkeit $5 \cdot 10^{-8}$ Amp/Skt.). Nachdem ein von früheren Versuchen her etwa im Ring fließender Dauerstrom J_1 (Abb. 1) durch Kommutieren des Meßfeldes bestimmt wurde, wird der Ring arretiert und ein zweites, ebenfalls eisenfreies Feld — das Induktionsfeld — eingeschaltet. Seine Kraftlinien stehen senkrecht zur Ringebene, so daß im Ring ein starker zusätzlicher Dauerstrom J (bis zu 80 Amp) induziert wird. Nach einer Zeitdauer Δt wird dieses Feld wieder abgeschaltet und nach Entarretierung des Ringes durch Kommutieren des Meßfelds wiederum der jetzt im Ring fließende Dauerstrom J_2 gemessen. Würde der Ring sich

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **36**, 515, 1935.

wie ein Leiter mit dem Widerstand Null verhalten, so müßten die vor dem Einschalten und nach dem Abschalten des Induktionsfeldes in ihm fließenden Dauerströme einander gleich sein (d. h. es müßte $J_1 = J_3$ sein). Nach dem für einen vollständig supraleitenden Stromkreis geltenden Satz von der Konstanz des Gesamtinduktionsflusses[1]) ist nämlich die Veränderung des Dauerstroms durch die Veränderung des von einem äußeren Feld durch den Ring geschickten Induktionsflusses gegeben. Da dieser Induktionsfluß vor Einschalten des Induktionsfeldes und nach dessen Ausschalten den gleichen Wert hat, müßten auch die im Ring zu diesen beiden Zeiten fließenden Dauerströme einander gleich sein. Dies müßte auch dann noch gelten, wenn der

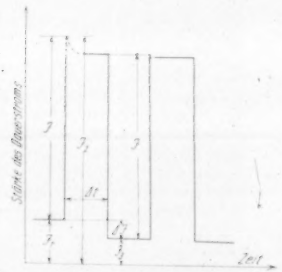

Abb. 1. Zum Prinzip der Messung. Die im Ring fließenden Stromstärken als Funktion der Zeit aufgetragen.

Ring seine Lage relativ zum Induktionsfeld, z. B. durch die Wirkung der elektrischen Kräfte, während des Versuchs ändert. Es zeigte sich jedoch, daß die Dauerströme vor und nach dem Versuch einander nicht gleich waren, sondern daß zwischen beiden eine Differenz $\Delta J = J_3 - J_1$ bestand. Dies ist offenbar eine Folge davon, daß nicht die gesamte vom induzierenden Feld auf den Ring übertragene Energie W als elektrodynamische Energie des Dauerstroms in Erscheinung tritt, sondern daß ein Teil ΔW dieser Energie sich in eine andere Form umwandelt. Vor dem Abschalten des Induktionsflusses fließt im Ring nicht mehr der für den Leiter mit dem Widerstand Null zu erwartende Strom, sondern ein um $\Delta J = \Delta W / L J$ (L = Selbstinduktion des Rings) kleinerer Strom, so daß also durch den Versuch eine Stromänderung ΔJ eintritt, wobei — wie beobachtet — das Vorzeichen von ΔJ entgegengesetzt zu dem von J sein muß.

1) Vgl. z. B. K. Steiner und P. Graßmann, Supraleitung, § 17. Verlag Vieweg, 1937.

Die in Abb. 1 gezeichneten Größenverhältnisse entsprechen nicht den tatsächlichen Verhältnissen, denn bei den Versuchen war J fast durchweg 10^6 — 10^3 mal größer als J_1 oder ΔJ, so daß der während des Versuchs fließende Gesamtstrom $J_2 = J_1 + J$ in genügender Näherung mit J gleichgesetzt werden konnte (vgl. auch weiter unten).

Da nach Messungen bei hoher Stromstärke oft Restströme J_3 im Ring zurückblieben, die zu groß waren, um eine noch auf der Skala beobachtbare Ablenkung zu erzeugen, wurde in solchen Fällen auch bei der Messung durch das Induktionsfeld ein schwacher Strom geschickt. Dieser wurde so abgeglichen, daß der durch ihn im Ring induzierte Dauerstrom dem zurückgebliebenen Strom J_3 etwa entgegengesetzt gleich war. Dadurch konnte dann wieder auf der Skala abgelesen werden.

Um große Restströme wieder aus dem Ring zu entfernen, ohne die Temperatur des Heliumbades bis über den Sprungpunkt erhöhen zu müssen, wurde der Dauerstrom durch folgendes Verfahren „ausgeheizt": Der Ring wurde arretiert und durch das Induktionsfeld ein Wechselstrom gesandt, der im Ring gleichfalls Wechselströme induzierte, die groß genug waren, die Supraleitung zu vernichten. Es setzte sich also ein Teil ihrer Energie in Wärme um, so daß die Temperatur des Rings, da die Wärmeableitung ja nicht groß war, bis über den Sprungpunkt gesteigert wurde. Nach langsamem Abschalten des Wechselfeldes blieb dann im Ring nur noch ein ganz geringer Dauerstrom zurück.

3. Apparatur.

Zu den Messungen wurde die schon früher ausführlich beschriebene Apparatur verwendet. Um beim Arretieren die symmetrische Lage des Rings zwischen den Induktionsfeldern zu erzwingen und zu verhindern, daß der Ring bei eingeschaltetem Induktionsfeld durch die magnetischen Kräfte an die Wand des Schutzmantels gepreßt würde, wurde aus etwa 0,5 mm starken Glasstäben eine Arretierung hergestellt, die im Inneren des Schutzmantels auf und ab gezogen werden konnte und das bewegliche System unten bei den Ringen festhielt. Durch diese Verbesserung war gewährleistet, daß bei den einzelnen Versuchen bei gleichem Induktionsfeld auch immer der gleiche Strom im Ring induziert wurde. Ferner wurde zur Herabsetzung der zugestrahlten Wärme am beweglichen System oberhalb des Rings ein Strahlungsschutz aus Silberblech angebracht.

Zur Messung wurden zum Teil die schon früher benützten Ringe verwendet. Der Durchmesser aller Ringe war 10 mm, der Durchmesser

D des Drahtes, aus dem die Ringe gebogen waren, schwankte zwischen 0,3 und 0,8 mm. Die Dicke der auf dem *Cu*-Kern befindlichen *Pb*- bzw. *Sn*-Schicht (in μ) ist in der folgenden Zahlentafel I unter d angegeben. R_z bedeutet den Widerstand der supraleitenden Strombahn bei Zimmertemperatur. Unter A ist derjenige Faktor angegeben, mit dem die Stromstärke (Amp) im Ring multipliziert werden muß, um die größte Feldstärke (Gauß) an der Ringoberfläche zu erhalten. Diese resultierende Feldstärke setzt sich zusammen aus dem Feld des Stroms J, der nach Gleichung (2) berechnet[1]) wurde, und dem äußeren Induktionsfeld. Zur Berechnung dieses Faktors wurden die von Schubnikow und Chotkewitsch[2]) angegebenen Formeln benützt.

Wie bei den früheren Messungen wurde das einwandfreie Funktionieren der Apparatur durch häufige Bestimmung der Empfindlichkeit und Beobachtung der Schwingungsdauer des Systems überprüft.

Zahlentafel I.

Nr.	Supraleiter	D mm	d μ	R_z Ω	A
1	*Sn*	0,4	m	0,0275	12,1
2	*Sn*	0,5	6,2	0,358	9,9
3	*Pb*[3])	0,5	m	0,0330	9,9
4	*Pb*	0,5	3,5	1,20	9,9
5	*Pb*	0,4	m	0,0525	12,1
6	*Pb*	0,8	m	0,0131	6,5
7	*Ta*[4])	0,3	m	0,077	15,7
8	*Sn-Hg*[5])	0,5	m	0,023	9,9

m bedeutet, daß der Ring massiv war.

4. Ergebnisse.

Zunächst seien die Ergebnisse an Ring Nr. 3 dargestellt, da hier die meisten Messungen vorliegen und die Verhältnisse am einfachsten zu sein scheinen.

Das bei einer Reihe von Versuchen sich ergebende ΔJ ist in Abb. 2 in Abhängigkeit von der laufenden Nummer des Einzelversuchs aufgetragen. Die Stärke des Dauerstroms während des Versuchs betrug immer 52 Amp, seine Rich-

Abb. 2. Die bei aufeinanderfolgenden Versuchen beobachteten ΔJ-Werte in Abhängigkeit von der Versuchsnummer ($T = 4{,}22°$ abs., $J = 52$ Amp).
Ring 3. *Pb*-Ring. $\varrho = 0{,}5$ mm.

tung ist unterhalb der Versuchsnummer vermerkt. Darunter ist noch die Zeitdauer Δt, während der der Dauerstrom floß, angegeben. Aus dieser Abbildung lassen sich folgende Ergebnisse unmittelbar ablesen:

1. Die beobachteten ΔJ-Werte sind immer entgegengesetzt zu der Richtung des Dauerstroms J, es findet also eine Energieaufnahme des supraleitenden Rings statt (vgl. 2).
2. Nur beim ersten Versuch (vor dem noch kein Dauerstrom vergleichbarer Stärke im Ring induziert war, „Neuversuch") und bei Versuchen, bei denen ein Dauerstrom mit entgegengesetzter Richtung wie beim vorhergehenden Versuch induziert wurde (Nr. 6, 12, 17, „Kommutierungsversuche"), beobachtet man ein großes ΔJ, d. h. eine merkliche Energieaufnahme. Bei den folgenden Versuchen einer jeden Versuchsreihe (Nr. 2—5, 7—11, 13—16, 18—22) beobachtet man nur noch ein kleines ΔJ.
3. Das beim Neuversuch beobachtete ΔJ ist genau halb so groß wie das bei einem Kommutierungsversuch.
4. Eine Abhängigkeit von der Zeitdauer Δt, während der der Strom J eingeschaltet war, scheint nicht zu bestehen. (Ein sehr kleiner Ohmscher Widerstand würde in erster Näherung zu einer Proportionalität zwischen ΔJ und Δt führen.)

1) P. Graßmann, Physik. Zeitschr. **37**, 569, 1936.
2) L. W. Schubnikow u. W. I. Chotkewitsch, Sow. Phys. **10**, 231, 1936.
3) Dieser Ring hatte sich äußerlich vielleicht etwas mit dem Quecksilber des Manometers für den Innenraum verunreinigt.
4) Dieser Ring wurde aus Tantaldraht von Siemens & Halske hergestellt. Die Drahtenden waren nach Angabe der Lieferfirma unter Wasser elektrisch verschweißt worden.
5) Etwa 3 Atom-Proz. *Hg*.

Außer den in Abb. 2 gezeichneten vier Meßreihen wurden bei vier verschiedenen Heliumverflüssigungen bei gleicher Stromstärke (52 Amp) und gleicher Temperatur (4,222°) insgesamt 18 Meßreihen durchgeführt. Neben der beim ersten Versuch jeder Meßreihe aufgenommenen Energie scheint vor allem auch die innerhalb einer ganzen Versuchsreihe aufgenommene von Interesse zu sein, denn diese gibt offenbar den zur Erreichung des Endzustands nötigen Energiebetrag an. Diesen kann man entweder dadurch erhalten, daß man die bei den einzelnen Versuchen einer Reihe beobachteten Energieaufnahmen, d. h. die damit proportionalen ΔJ-Werte addiert, oder einfacher dadurch, daß man das Induktionsfeld beim einzelnen Versuch nicht nur einmal, sondern mehrmals hintereinander in der gleichen Richtung ein- und ausschaltet und dann erst das ΔJ mißt. Wie besondere Kontrollmessungen ergaben, beobachtet man bei Versuchen, bei denen das Induktionsfeld zehnmal ein- und ausgeschaltet wurde, zwar ein größeres ΔJ als beim einmaligen Einschalten, dafür wird aber bei einem darauffolgenden Versuch kein weiteres ΔJ mehr beobachtet. Das heißt aber, daß durch das zehnmalige Einschalten der Endzustand praktisch erreicht ist. Bei fünf der Versuchsreihen war vor Beginn der Messung im Ring noch kein Dauerstrom vergleichbarer Stärke induziert oder er war nach der oben beschriebenen Methode ausgeheizt worden (Neuversuch). Bis zur Erreichung des Endzustands ergab sich dann im Mittel ein ΔJ von $14{,}2 \pm 1{,}2$ mA (1,2 ist der mittlere Fehler der Einzelmessung). Bei den 13 übrigen Versuchsreihen war vor Beginn ein gleich starker, aber entgegengesetzt gerichteter Strom im Ring induziert (Kommutierungsversuch). Es ergab sich dabei $\Delta J = 30{,}3 \pm 2{,}1$ mA, also ungefähr das Doppelte.

Die Dauer der Versuche schwankte zwischen 1 sec und 20 min, der vor dem Versuch im Ring fließende Strom J_1 zwischen -10 und $+10$ mA. Wenn trotzdem alle Versuchsreihen bis auf Abweichungen von wenigen Prozent zu den gleichen Ergebnissen führen, so bedeutet dies, daß sowohl Zeitdauer als auch die vor dem Versuch im Ring vorhandene Stromstärke für das Ergebnis des Versuchs unwesentlich sind.

Bis zu welchem Grade eine Energieaufnahme schon beim ersten Versuch einer Reihe erfolgt oder erst bei den späteren, scheint etwas von Zufälligkeiten abhängig zu sein. Bei den Versuchsreihen mit einmaligem Einschalten wurde im Mittel beim ersten Versuch ein ΔJ von 28,2 mA gefunden, beim zweiten von rund 0,8 mA, beim dritten von etwa 0,4 mA. Dabei befand sich in dem die Induktionsspulen enthaltenden Stromkreis ein Widerstand von rund 180 Ω und eine Selbstinduktion von rund 0,15 Henry. Bei einem Kommutierungsversuch wurde der Induktionsstrom durch langsames Ausschalten eines Widerstands nur langsam zum endgültigen Wert erhöht. Beim ersten Versuch wurde nur ein ΔJ von 22,2 mA beobachtet, dafür beim darauffolgenden, bei dem das gleichgerichtete Induktionsfeld zehnmal in 20 sec ein- und wieder ausgeschaltet wurde, ein ΔJ von 6,9 mA, so daß sich auch hier insgesamt ein ΔJ von 29,1 mA ergibt.

Aus diesen Versuchen muß also geschlossen werden, daß auch nach der Aufhebung des Dauerstroms durch den Induktionsstoß beim Ausschalten des Feldes im Supraleiter ein Zustand zurückbleibt, der bewirkt, daß die Richtung, in der dieser Dauerstrom floß, und die dazu entgegengesetzte physikalisch nicht mehr als gleichwertig betrachtet werden können. Vielmehr ist irgendeine Art von „Ausrichtung" im Supraleiter zurückgeblieben. Zu ihrer Verwirklichung ist die im Neu- bzw. Kommutierungsversuch beobachtete Energieaufnahme nötig. Sie scheint auch nach der Vernichtung des Dauerstroms durch den Induktionsstoß beim Ausschalten des Feldes bestehen zu bleiben, so daß bei der nachfolgenden Induktion eines gleichstarken und gleichgerichteten Dauerstroms keine wesentliche Energie mehr verbraucht wird. Wird der Ring durch Temperaturerniedrigung in den supraleitenden Zustand überführt, so kann aus Symmetriegründen keine Richtung bevorzugt sein, es wird sich also der „ungeordnete" Zustand einstellen. (In Analogie zum unmagnetisierten ferromagnetischen Körper kann dabei allerdings in den einzelnen Raumgebieten eine Ausrichtung vorhanden sein. Da deren Richtung aber von Raumgebiet zu Raumgebiet verschieden ist, werden sich ihre Wirkungen nach außen aufheben.) Durch einen starken Dauerstrom tritt unter Energieaufnahme eine Ausrichtung ein. Wird ein entgegengesetzt gerichteter Dauerstrom induziert, so muß ein „Umklappen" eintreten, wozu nach den Versuchsergebnissen eine doppelt so große Energie nötig ist als zur Ausrichtung aus dem ungeordneten Zustand. Es muß der Diskussion am Ende der Arbeit vorbehalten bleiben, zu untersuchen, inwieweit diese Ausrichtung durch die Bildung eines axial geordneten Elektronenverbandes im Sinne von Stark[1]) gedeutet werden muß und wieweit sie durch im Supraleiter eingefrorene Magnetfelder erklärt werden kann.

Um die Abhängigkeit der Ausrichtung von der Stärke des Dauerstroms zu untersuchen, wurden Versuchsreihen nach dem in Zahlentafel II dargestellten Schema durchgeführt. Die

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **36**, 513 (1935).

ΔJ_e beziehen sich dabei auf Versuche, bei denen gegenüber dem vorhergehenden Versuch die Stärke des Dauerstroms erhöht, seine Richtung jedoch beibehalten wurde, während sich umgekehrt die ΔJ_k-Werte auf Kommutierungsversuche beziehen. Bildet man die Summe der absoluten Werte der ΔJ_e, wie dies in der letzten Zeile der Zahlentafel geschehen ist, so stellt diese offenbar ein Maß für die bei schrittweiser Stromerhöhung dem Ring insgesamt zur Vervollständigung der Ausrichtung zugeführte Energie dar. Wie der Vergleich der beiden letzten Zeilen der Zahlentafel zeigt, ist diese etwa halb so groß wie die bei einem Kommutierungsversuch auf den Ring übertragene Energie[1]). Da diese zum Umklappen verbrauchte Energie, wie oben erwähnt, etwa doppelt so groß ist wie die zur Ausrichtung bei einem Neuversuch, so folgt, daß die insgesamt zur Erreichung eines bestimmten Ordnungszustandes aufzuwendende Arbeit von der Art, wie dieser erreicht wird (d. h. ob auf ein-

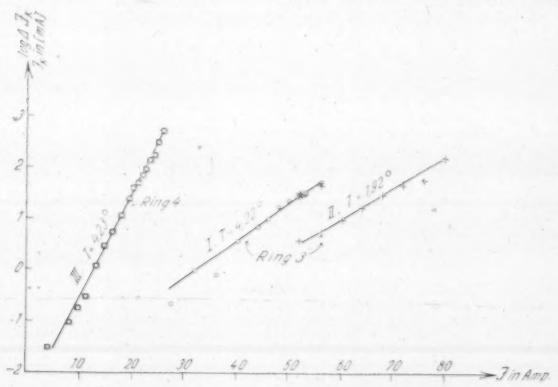

Abb. 3. Abhängigkeit des log ΔJ_K von J für Ring 3 und 4.

Ring 3 und 4.
○ *He*-Verfl. am 21. 8. 1936,
+ *He*-Verfl. am 1. 9. 1936,
× *He*-Verfl. am 29. 7. 1936,
○ *He*-Verfl. am 12. 8. 1936,
◘ *He*-Verfl. am 18. 6. 1936,

mal oder in einzelnen Abschnitten), unabhängig ist. Die Abhängigkeit der ΔJ_k-Werte von der Stromstärke bei zwei verschiedenen Temperaturen (I bei 4,22°, II bei 1,92°) ist in Abb. 3 wiedergegeben. Da sich die beobachteten ΔJ_k-Werte über mehr als drei Zehnerpotenzen erstrecken, mußte in der Abbildung die logarithmische Darstellung gewählt werden.

Bei verhältnismäßig kleiner Stärke des Dauerstroms konnte also auch beim Kommutieren kein die Versuchsgenauigkeit übersteigendes ΔJ_k beobachtet werden, d. h. der Ring verhält sich hier so, wie es für einen Leiter mit dem Widerstand Null nach den Maxwellschen Gleichungen zu erwarten wäre.

Die Ergebnisse an den übrigen Ringen sind in Zahlentafel III zusammengestellt. Unter ΔJ_k bzw. ΔJ_W sind für einige Stromstärken die Stromänderungen angegeben, die bei einem Kommutierungsversuch bzw. bei einem Versuch, bei dem Stromstärke und Richtung ungeändert blieb (Wiederholungsversuch), beobachtet wurden. Eine quantitative Übereinstimmung der an verschiedenen Ringen gewonnenen Ergebnisse kann wegen der Verschiedenheit des Materials und der geometrischen Form natürlich nicht erwartet werden. Man erkennt aber, daß außer bei Nr. 5 bei allen Ringen auch hier wieder ΔJ_w wesentlich kleiner als ΔJ_K ist und daß dieses mit wachsender Stromstärke rasch ansteigt.

1) Auf die Verhältnisse bei 56 und 60 Amp. wird noch weiter unten eingegangen.

Zahlentafel II.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Dauerstrom in Amp.	+32	−32	−36	+36	+40	−40	−44	+44	+48	−48	−52	+52	+56	−56	−60	+60
Beobachtetes ΔJ_e	−0,508		+0,090		−0,877		+2,230		−5,32		+7,06		−37,7		+4500[1])	~ 8500[1])
ΔJ (mA) ΔJ_k		+0,965		−0,815		+3,66		−7,21		+17,30		−33,0		+52,8		
$\Sigma \Delta J_e$		0,508		0,598		1,475		3,71		9,03		16,7		54,4		

1) a. a. O.

Zahlentafel III.

Die bei Kommutierungs- und Wiederholungsversuchen beobachtete Stromänderung ΔJ_k bzw. ΔJ_w, sowie obere Grenzwerte für den Mikrowiderstand.

Ring Nr.	Temperatur T (°abs.)	Belastungsstrom J_z (Amp)	Stromänderung ΔJ_k (mA)	Stromänderung ΔJ_w (mA)	Obere Grenze für Mikrowiderstand $r \cdot 10^{15}$ (Ω)[1]
1	2,30	14	0,30	0,1 ± 0,1	
	2,30	14,8	0,32	0,1 ± 0,1	
	1,73	14,8	—	—	50
	1,72	15,5	0,28	0 ± 0,1	500
	1,72	17,8	0,75	0,06 ± 0,1	1000
	1,72	18,3	—	—	1000
2	3,39	0,96	5,2	0,08	300
3	4,22	32	0,97	—	—
	4,22	52	30,3	0,8	6
	1,92	52	3,75	—	—
	1,92	76	60,2	—	—
	1,91	79,5	164	—	800
4	4,23	12	0,6	0,12	0,2
	4,23	25,6	505	—	—
5	4,23	29,6	4,9[2]	2,3[2]	50
6	4,22	37,8	2,06	—	—
	4,22	80,0	13,2	0,6	—
	4,22	85,0	—	—	200
7[3]	2,86	0,46	1,7	0,1	15000
	2,86	0,95	230	5,3	100000
	2,39	0,65	< 3,4	0,4 ± 0,4	40000
	2,39	1,36	240	—	—
8	2,86	8,0	0,38	—	—
	2,86	10,4	0,52	—	—

Wie bei Ring Nr. 3 ergab sich auch bei Ring Nr. 4 zwischen $\log \Delta J_K$ und J eine etwa lineare Abhängigkeit (Abb. 3, Kurve III), bei anderen Ringen (z. B. Nr. 6, Abb. 4) wuchs ΔJ_K selbst etwa linear mit J. Soweit genügendes Material vorlag, konnte auch die Folgerung aus Zahlentafel II ($\Sigma \Delta J_e = {}^1/_2 \Delta J_K$) geprüft und bestätigt werden.

Der massive *Pb*-Ring (Nr. 5) zeigte ein abweichendes Verhalten, hauptsächlich insofern, als bei ihm ΔJ_W und ΔJ_K etwa von der gleichen Größenordnung waren (4,9 bzw. 2,3 mA). Dementsprechend wurde auch bei 10- oder 50maligem Einschalten des Induktionsfeldes nach der gleichen Seite ein sehr großes ΔJ beobachtet. Dies ist wohl so zu deuten, daß bei diesem Ring die durch den Dauerstrom bedingte Ausrichtung nach dessen Verschwinden sofort wieder zerstört wird und bei jedem neuen Versuch unter Energieaufwand wieder hergestellt werden muß.

Abb. 4. ΔJ_K als Funktion von J für Ring Nr. 6.
Ring 6.
Pb-Ring. $s = 0{,}8$ mm.
⊡ Messung am 29. 1. 1937.
○ Messung am 5. 2. 1937.

Wie bei Ring Nr. 3 ändern sich auch bei den übrigen Ringen die Verhältnisse, sobald die Stromstärke J einen gewissen kritischen Wert übersteigt. Es werden dann sehr große ΔJ-Werte beobachtet (vgl. Zahlentafel II, die Versuche bei 56 und 60 Amp.), die sich an die mit kleineren Stromstärken gemessenen nicht anschließen, auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht abnehmen und nur schlecht reproduzierbar sind. Es wurde versucht, ob bei einer sehr langsamen Steigerung des Induktionsstromes diese Grenze etwas nach größeren Stromstärken rückt. Dazu wurde bei mehreren Versuchen in den Induktionskreis ein großer Elektromagnet eingeschaltet, dessen große Selbstinduktion bewirkte, daß der Stromanstieg nur sehr langsam eintrat (erst 4 sec nach dem Einschalten waren 99 Proz. des Endstroms erreicht). Es ergaben sich jedoch auch bei diesen Versuchen wieder dieselben kritischen Werte. Die Stromstärken J, die maximalen magnetischen Feldstärken H_m an der Drahtoberfläche, bei welchen diese Diskontinuität auftritt, sowie der von anderen Autoren durch galvanometrische Widerstandsmessung bestimmte magnetische Schwellenwert H_s sind in Zahlentafel IV zusammengestellt.

1) $r = R_m / R_z$. Dabei ist R_m der maximale Wert eines Ohmschen Mikrowiderstandes, der bei der angegebenen Temperatur und Strombelastung noch möglich erscheint, R_z der Mikrowiderstand der supraleitenden Strombahn bei Zimmertemperatur; zur Bestimmung von R_m vgl. Abschnitt 5.

2) Die Werte beziehen sich auf Versuche, bei denen nur einmal eingeschaltet wurde.

3) Ein in diesem Ring induzierter Dauerstrom verschwand bei Temperatursteigerung bei 3,4 bis 3,5° abs.

Zahlentafel IV.
Kritische Werte von Strom und Magnetfeld.

Ring Nr.	Temperatur T (°abs.)	Kritischer Stromwert J (Amp)	Maximales Magnetfeld H_m (Gauß)	Magnetischer Schwellenwert H_s (Gauß)
1	3,39	3,1	37,5	52
	2,30	14	170	176
	1,72	18	219	221
2	3,39	1,2	12	—
3	4,22	56	555	530
	1,92	80	790	771
4	4,23	24	238	—
5	4,23	30,4	366	530
6	4,23	85	552	530
7	2,86	0,68	10,6	—
	2,39	1,36	21,2	—
8	2,86	11,2	111	—

Man erkennt, daß bis auf Ring Nr. 5 im allgemeinen H_s und H_m befriedigend übereinstimmen. In einigen Fällen ist sogar H_m größer als H_s. Dies kann dadurch bedingt sein, daß der im Ring tatsächlich fließende Dauerstrom nicht ganz die angenommene Stärke besitzt, was durch einen zu großen Wert der nur näherungsweise berechenbaren Gegeninduktion zwischen Ring und Induktionsspulen oder auch durch eine nicht vollständig symmetrische Justierung des Rings bedingt sein kann. Man könnte aber auch denken, daß der im Ring fließende Dauerstrom, obwohl er etwas oberhalb des kritischen Stromwertes liegt, die Supraleitung nicht vernichtet, was auch bei galvanometrischen Messungen, wenn der Meßstrom nicht kommutiert wird, beobachtet wurde.

5. Obere Grenze für den Ohmschen Widerstand.

Ein Ohmscher Widerstand der supraleitenden Ringe würde sich durch ein zusätzliches, der Versuchsdauer proportionales ΔJ bemerkbar machen. Um nicht von der für die Ausrichtung verbrauchten Energie und dem dadurch bedingten ΔJ gestört zu sein, wurde zunächst durch mehrmalige Induktion eines gleichgerichteten Stroms die Ausrichtung soweit als möglich vervollkommnet und dann mit ungeänderter Stromstärke und -richtung ein Versuch von einigen Minuten Dauer durchgeführt. Dabei wurden sehr kleine, wohl weitgehend durch Meßfehler bedingte ΔJ-Werte beobachtet, so daß auch bei diesen Versuchen, bei denen die Strombelastung kurz unterhalb des kritischen Wertes lag, kein Ohmscher Widerstand nachgewiesen werden konnte. Die oberen Grenzwerte für einen evtl. vorhandenen Widerstand sind in Zahlentafel III in der letzten Spalte mit aufgeführt.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Es sei hier noch auf die Deutung dieser Ergebnisse eingegangen:

1. Der Unterschied der beim Neuversuch und beim Wiederholungsversuch beobachteten ΔJ-Werte kann nicht daher rühren, daß bei letzteren der tatsächlich im Ring fließende Strom J_2 um den Betrag ΔJ kleiner ist als beim Neuversuch (vgl. Abb. 1). Z. B. betrug bei den in Abb. 2 dargestellten Ergebnissen die Stromstärke J_2 beim Neuversuch 52 Ampere, beim Wiederholungsversuch war sie aber nur um 0,015 Ampere geringer. Nach Abb. 3 würde dieser Stromänderung aber erst eine Änderung von ΔJ ($\approx {}^1/_2 \Delta J_k$) von etwa 1 Promille entsprechen.

2. Man könnte ferner daran denken, die oben mitgeteilten Ergebnisse durch eine ferromagnetische Verunreinigung der Ringe zu deuten und das beim Neuversuch beobachtete ΔJ als die Remanenz dieser Verunreinigung ansprechen. Wenn auch bei Versuchen, die genau analog zu den oben beschriebenen durchgeführt wurden, bei denen jedoch die Temperatur oberhalb des Sprungpunkts lag, kein die Meßgenauigkeit überschreitendes ΔJ gefunden wurde, so braucht dies noch kein Beweis gegen eine solche Verunreinigung zu sein. Denn erstens werden einige Legierungen erst bei sehr tiefer Temperatur ferromagnetisch[1]), und zweitens überlagert sich im supraleitenden Zustand dem induzierenden Feld noch das wesentlich stärkere Feld des Dauerstroms. Deshalb wurde zur Prüfung auf ferromagnetische Verunreinigungen entweder kurz oberhalb des Sprungpunkts mit wesentlich höheren Induktionsfeldern als bei den eigentlichen Versuchen gearbeitet, oder es wurde z. B. bei dem *Pb*- und *Ta*-Ring bei verschiedenen Temperaturen im supraleitenden Gebiet gemessen und aus der ausgesprochenen Temperaturabhängigkeit der ΔJ_k-Werte (vgl. Abb. 3) darauf geschlossen, daß die Versuchsergebnisse nicht durch eine ferromagnetische Verunreinigung gefälscht sein können.

3. Während des Versuchs besteht an der Außenseite des Rings eine um 30—40 Proz. höhere magnetische Feldstärke als an der Innenseite, denn an der Außenseite sind das induzierende Feld und das Feld des Dauerstroms einander gleichgerichtet. Es besteht also die Möglichkeit, daß hier das Magnetfeld teilweise in den Supraleiter eindringt. Würde dann beim Abschalten

1) Nach einer gelegentlichen Beobachtung scheint dies bei Manganin der Fall zu sein.

kein vollständiger Meißner-Ochsenfeldeffekt eintreten, also ein Teil des Induktionsflusses im Metall des Rings einfrieren, so würde auch dies zu einem Moment führen, das mit den beobachteten Momenten des Rings gleichgerichtet ist. Nach dieser Auffassung würde die Ausrichtung also durch das eingefrorene Magnetfeld gegeben sein. Diese Art der Deutung verlangt, daß in einzelne Teile des Rings das äußere Magnetfeld eindringt, hier also die Supraleitung teilweise vernichtet ist, während im Innern des Rings der Dauerstrom mit unverminderter Stärke weiterfließt, was nach einigen neueren Arbeiten nicht möglich sein dürfte[1]). Ferner erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß solch große Momente, wie sie beim *Ta*-Ring beobachtet wurden (ΔJ_k betrug maximal 27 Proz. von J), im Metall des Rings einfrieren können. Die quantitative Diskussion der Verhältnisse bei einem teilweisen Eindringen des äußeren Feldes in den Ring gestaltet sich allerdings wegen einer Reihe von Umständen sehr schwierig. Bei dieser Erklärungsart scheint auch eine Deutung der Ergebnisse an Ring 5 schwierig zu sein.

4. Es bleibt also die schon oben erwähnte Vorstellung, das nach Neuversuchen beobachtete ΔJ durch eine Ausrichtung und das bei einem Kommutierungsversuch beobachtete ΔJ durch ein Umklappen von Elektronenverbänden[2]) im Supraleiter zu deuten. Eine solche Ausrichtung scheint dann mit dem Zustandekommen eines Dauerstroms im Supraleiter zwangsläufig verknüpft zu sein. Die zur Verwirklichung der Ausrichtung nötige Energie scheint durch eine Verminderung des Dauerstroms um den Betrag $\Delta J = \Delta W / L J$ (L = Selbstinduktion des Rings) gedeckt zu werden, so daß also nach Abschalten des Feldes im Ring ein Strom $-\Delta J$ fließt. Es kann aber auch außerdem diese Ausrichtung, die ja an der Außenseite des Rings wegen der höheren Feldstärke und Stromdichte (siehe oben) stärker sein wird als innen, selbst ein resultierendes Moment ergeben, das dann wenigstens einen Beitrag zu den beobachteten Momenten ergibt.

Da die Energien der durch einen positiven und einen gleichstarken negativen Strom erzeugten Ausrichtungen einander gleich sein müssen, kann die bei einem Kommutierungsversuch dem Ring zugeführte Energie $\Delta J_k L J$ nicht durch die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand bedingt sein, sondern kann nur zur Überwindung der der Umrichtung entgegenstehenden Widerstände dienen. Wenn sich diese Energie also auch letzten Endes in Wärme verwandeln wird, so muß sie doch von einer Jouleschen Wärme streng unterschieden werden. Wird der Supraleiter mit einem genügend starken Wechselstrom belastet, so wird durch die dauernde Umrichtung dem Belastungsstrom dauernd Energie entzogen, so daß sich der Supraleiter so verhält, als hätte er einen der Frequenz proportionalen Ohmschen Widerstand. Dadurch ist wohl die von McLennan und Mitarbeitern[1]) beobachtete, der Frequenz proportionale Erniedrigung der Übergangstemperatur zu erklären. Bei *Ta*, bei dem ja auch hier ganz besonders hohe Umrichtungsenergien gefunden wurden, scheint dies sogar zu einem Widerstandsmaximum auf der Übergangskurve führen zu können[2]). Vielleicht hängt auch der von Silsbee und Mitarbeitern[3]) bei sehr hohen Stromdichten gefundene spontane Widerstandsanstieg mit diesen Erscheinungen zusammen.

Zusammenfassung.

In supraleitenden Ringen wurden starke Dauerströme induziert, deren Höchstwert nur wenig unterhalb des kritischen Stromwerts liegt. Es ergab sich dabei:

1. Bei der erstmaligen Induktion eines Dauerstroms tritt nur ein Teil der vom induzierenden Feld auf den Supraleiter übertragenen Energie als Energie des Dauerstroms in Erscheinung, während der — meist allerdings sehr kleine — Rest in einer noch unbekannten Form im Supraleiter verschluckt wird.
2. Der Betrag der insgesamt aufgenommenen Energie ist von der Zeitdauer, während der der Dauerstrom im Supraleiter fließt, unabhängig.
3. Wird ein zweites und drittes Mal ein gleichstarker und gleichgerichteter Strom im Supraleiter induziert, findet im allgemeinen keine wesentliche weitere Energieaufnahme mehr statt.
4. Eine neuerliche und zwar etwa doppelt so große Energieaufnahme des Supraleiters tritt jedoch ein, wenn ein gleichstarker, jedoch entgegengesetzt gerichteter Dauerstrom induziert wird.
5. Bei Annäherung an den Schwellenwert des Stroms nimmt diese Energieaufnahme des Supraleiters sehr rasch zu.

1) W. J. de Haas und O. A. Guinau, Physica **3**, 182, 1936; L. W. Schubnikow und W. I. Chotkewitsch, Sow. Phys. **10**, 231 bis 241, 1936.
2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **36**, 515/516, 1935.

1) Nature **130**, 879, 1932; Proc. Roy. Soc. (A) **136**, 52, 1931; **138**, 245, 1932.
2) E. F. Burton, Superconductivity. S. 69. Toronto 1934.
3) F. B. Silsbee, F. G. Brickwedde und R. B. Scott, Phys. Rev. (2) **47**, 794, 1935.

Die Untersuchungen wurden an acht verschiedenen Ringen (*Pb, Sn, Ta, Sn-Hg*-Legierung mit 3 Atomproz. *Hg* und an verzinnten bzw. verbleiten *Cu*-Ringen) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eine Deutung der Ergebnisse wird besonders in Anlehnung an eine von J. Stark vorgeschlagene Anschauung über das Zustandekommen der Supraleitung versucht.

Herrn Präsidenten Prof. Dr. J. Stark möchten wir für sein großes Interesse an diesen Versuchen bestens danken. Ferner danken wir dem technischen Oberinspektor Giloi für die Verflüssigung des Heliums, und der technischen Angestellten Frl. Reipert für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Der eine von uns, H. Eicke, möchte der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums, das die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, danken.

Berlin-Charlottenburg, 5. März 1937.

(Eingegangen 9. März 1937.)

Änderung der Sättigungsmagnetisierung durch allseitigen Druck.

Von H. Ebert und A. Kußmann.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die bisher vorliegenden, nicht sehr zahlreichen Messungen über die Wirkung allseitigen Druckes auf die ferromagnetischen Eigenschaften [Nagaoka und Honda[1]), Yeh[2]), Steinberger[3])] haben sich bisher fast ausschließlich mit der Gestaltänderung der Nullkurve befaßt. Diese Versuche ergaben — abgesehen von dem bei Eisen und Nickel verschiedenen Vorzeichen — einen Höchstwert des Einflusses in der Nähe der Maximalpermeabilität, während zu niedrigen und hohen Feldstärken hin die Änderungen geringer werden. Von Steinberger sind auch einige *Ni-Fe*-Legierungen untersucht worden, die einen besonders hohen Druckeffekt in der Gegend von 30 Proz. Nickel aufweisen.

Eingehende Untersuchungen des inversen Effektes[4]) (Volumenmagnetostriktion) haben darüber hinaus gezeigt, daß auch bei hohen Feldstärken, d. h. im Gebiet der magnetischen Sättigung immer noch solche Erscheinungen auftreten. Diese sind bei den reinen Metallen allerdings geringfügig, können dagegen in Legierungen, insbesondere in der *Fe-Ni*-Reihe bei der schon genannten Zusammensetzung 30 Proz. Nickel, erhebliche Beträge erreichen.

Über die physikalische Bedeutung dieser Effekte im Sättigungsgebiet ist bis jetzt nichts Näheres bekannt[1]). Da die Sättigungsmagnetisierung jedoch im wesentlichen eine Funktion des atomaren Aufbaus der ferromagnetischen Phase ist, so muß ihre Änderung entweder direkt mit der Änderung des Gitterabstandes im Zusammenhang stehen — wobei natürlich auch andere Bedingungen, wie Lage des Curiepunktes, spezifische Atombesetzung usw. eine Rolle spielen können — oder aber es muß sich um eine Gleichgewichtsverschiebung von Phasen oder phasenähnlichen Zuständen, denen verschiedene ferromagnetische Eigenschaften zukommen, unter dem Einfluß des Druckes handeln.

Im folgenden sei über einige genaue Messungen der Sättigungsänderungen unter der Wirkung allseitigen Druckes berichtet, bei denen durch eine Untersuchung an den verschiedensten ferromagnetischen Stoffen (*Fe, Ni* sowie einiger für die besondere Fragestellung ausgewählter Legierungen, und zwar der des *Ni* mit *Al, Co, Cr, Cu, Mn*, des *Fe* mit *Co, Cr* und *Pt* sowie einer *Pt-Mn*-Legierung) der Frage nach der Ursache der Effekte nachgegangen wurde.

Durchführung und Auswertung der Versuche.

Die Änderung der Magnetisierung mit dem Druck wurde an stabförmigen Proben von 1 bis 3 mm Durchmesser und 40—200 mm Länge nach dem ballistischen Verfahren ermittelt, wozu je nach der Höhe des Magnetfeldes zwei verschiedene Anordnungen ausgebildet waren. Bei Feldstärken bis zu 2000 Gauß befanden sich die Proben im Innern eines Druckkörpers, der seinerseits fest in eine magnetisierende Spule eingebaut war (s. Abb. 1). Der Druckkörper trug auf seiner

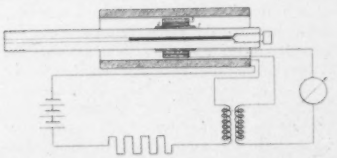

Abb. 1. Messung der Druckabhängigkeit in freier Spule.

1) H. Nagaoka und K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**, 261, 1898.
2) Ch. S. Yeh, Proc. Am. Acad. **60**, 503, 1925.
3) R. L. Steinberger, Physics **4**, 153, 1933.
4) Vgl. Nagaoka und Honda, Phil. Mag. (5) **46**, 261, 1898; **49**, 329, 1900; Y. Masiyama, Sc. Rep. Tohoku Univ. **20**, 574, 1931; O. v. Auwers, Physik. Zeitschr. **34**, 824, 1933; M. Kornetzki, Zeitschr. f. Phys. **87**, 560, 1934; **97**, 662, 1935; W. Döring, Zeitschr. f. Phys. **103**, 560, 1936.

1) Vgl. R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **87**, 547, 1934.

Außenseite das mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Sekundärspulensystem, und zwar eine innere Spule 1 zur Messung des Induktionsflusses $\Phi' = q \cdot \mathfrak{B} + (q' - q) \cdot \mathfrak{H}$, und in Serie dazu zwei gegeneinander geschaltete Spulen 2 und 3, die (gegebenenfalls mit Hilfe eines Parallelwiderstandes) einen der Größe $q' \cdot \mathfrak{H}$ proportionalen Beitrag lieferten (q = Proben-, q' = Spulenquerschnitt). Auf diese Weise war erreicht, daß unmittelbar die Größe $q \cdot (\mathfrak{B} - \mathfrak{H}) = q \cdot 4\pi\mathfrak{J}$ zur Messung gelangte und man von zufälligen Feldschwankungen unabhängig war. Der beim Kommutieren des Feldes entstehende Ausschlag wurde nun mit Hife einer abstimmbaren Gegeninduktion, die primär vom Magnetisierungsstrom durchflossen war, soweit unterdrückt, daß der restliche kleine Betrag und somit auch die durch den Druck bedingte Änderung mit hoher Genauigkeit gemessen werden konnte. Mit einem Super-Galvanometer als Meßinstrument war es so möglich, $\Delta\mathfrak{J}$-Werte von 0,06 CGS, zu messen, d. h. beispielsweise bei Nickel ($\mathfrak{J}_\infty \sim 500$) noch eine Änderung des Sättigungswertes von 0,01 Proz. festzustellen.

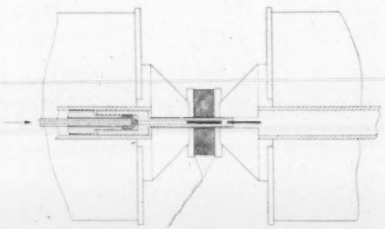

Abb. 2. Messung der Druckabhängigkeit im Elektromagneten.

Die zweite, für höhere Feldstärken geeignete Einrichtung von etwas geringerer Empfindlichkeit ist in Abb. 2 veranschaulicht. Der Druckkörper befand sich hier mit der Probe zwischen den durchbohrten Polen eines Elektromagneten innerhalb einer Sekundärspule hoher Windungszahl und wurde bei erregtem Feld aus dem Interferrikum herausgezogen; gleichzeitig wurde dabei eine außerhalb des Druckkörpers angebrachte Probe gleicher Art und Abmessung in das Feld hineinbewegt. Das mit der Sekundärspule verbundene überaperiodisch gedämpfte Galvanometer (Fluxmeter) ergibt so einen Endausschlag, der der Differenz der beiden Kraftflüsse proportional ist und daher die Magnetisierungsänderung der Versuchsprobe durch den Druck zu messen gestattet.

Der Druck wurde erzeugt mit einer bereits früher[1]) beschriebenen Druckpresse. Unmittelbar mit dieser war der zur Aufnahme der Versuchsproben bestimmte Druckkörper verbunden, der für die vorliegenden Messungen bei hoher Festigkeit vor allem keine höhere Suszeptibilität als etwa 10^{-4} haben durfte. Diesen Anforderungen[2]) genügten, wie Vorversuche zeigten, besonders ausgewählte Stücke der Legierungen Neusilber und — bei noch höherer Festigkeit — Beryllium-Kontrazid (Heraeus-Vakuumschmelze A.-G.). Für die Meßanordnung in der Spule (vgl. Abb. 1) war aus der letztgenannten Legierung ein Druckkörper von 300 mm Länge, 22 mm äußerem Radius und 3,5 mm Bohrung gefertigt, der auf einer Seite mit einem Verschlußstück verschraubt war. Auf der entgegengesetzten Seite befand sich ein äußeres Gewinde, das die mit Hilfe einer Mutter gegen die Druckfläche gepreßte Dichtungsscheibe trug. Vorgesehen war dieser Druckkörper bis zu Drucken von 10000 kg/cm²; doch kamen wir im allgemeinen mit Drucken von 3000 kg/cm² aus.

Bei der zweiten Apparatur für höhere Feldstärken mußte der Druckkörper, der hier aus Neusilber bestand, selbst beweglich sein. Deshalb wurde unter Zwischenschaltung eines biegsamen Stahlrohrs die Zuleitung elastisch gestaltet. Um magnetische Rückwirkungen durch bewegte Eisenteile zu vermeiden, bestand die Verbindungsleitung in unmittelbarer Nähe des Magneten aus Kupfer. Der Druckkörper selbst war 140 mm lang, auf einer Länge von 100 mm 6 mm und auf der Seite der Zuleitung 17 mm dick. Die innere Bohrung hatte einen Durchmesser von 1,6 mm. Das Ende des Druckkörpers war verschlossen und trug die Haltevorrichtung für den Kompensationsstab.

Aus den durch die ballistische Messung gewonnenen Größen $\psi_0 = \mathfrak{J}_0 q_0$ für den Anfangszustand und $\Delta\psi = \Delta(\mathfrak{J}q)$ für die Änderung bei einem Druck von p kg/cm², wobei $\mathfrak{J}$ die Magnetisierung je Volumeneinheit und q den Querschnitt der Probe bedeuten, läßt sich nun der Quotient $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp}$ berechnen. Dieser Koeffizient bezieht sich auf die Änderung des Produktes $(\mathfrak{J} \cdot q)$ und hängt daher sowohl von der Änderung der Magnetisierung $\mathfrak{J}$ wie der des Querschnittes q mit dem Druck ab. Die Beeinflussung von q beträgt etwa 10^{-7} je kg/cm², ist also unter Umständen von derselben Größenordnung wie der beobachtete Gesamteffekt.

1) H. Ebert, Physik. Zeitschr. **36**, 300, 1935.
2) Der bei höchster Empfindlichkeit des Galvanometers noch übrigbleibende, vom Druckkörper herrührende kleine Magnetisierungsausschlag wurde in Rechnung gesetzt.

Will man von der Wirkung der Querschnittsänderung absehen und die rein magnetische Änderung betrachten, so benutzt man zweckmäßig die auf die Masseneinheit bezogene (spezifische) Magnetisierung σ. Eine kurze Rechnung ergibt, daß

$$\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} - \frac{1}{3}\varkappa \qquad (1)$$

ist, wenn $\varkappa = -\frac{\omega}{dp}$ die kubische Kompressibilität bedeutet. In den weiter unten gegebenen Zahlentafeln II–IV sind neben der Sättigungsmagnetisierung $\mathfrak{J}_\infty$ und der Kompressibilität $\varkappa$ bzw. $\varkappa/3$ sowohl die Größen $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp}$ (als Änderung des Magnetisierungsflusses bezeichnet) als auch die vom Einfluß der Volumenänderung freien Werte $\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp}$ aufgeführt. Dabei ist $\varkappa$, soweit keine unmittelbaren Messungen vorlagen, aus den im Schrifttum gegebenen elastischen Konstanten (Elastizitäts- und Gleitmodul) berechnet bzw. mit einer für diese Versuche hinreichenden Genauigkeit für Legierungen interpoliert. Sämtliche Angaben beziehen sich auf Raumtemperatur.

Die zu untersuchenden Legierungen waren im Hochfrequenzofen unter Vakuum erschmolzen und zu Stäben bzw. Drähten ausgehämmert. Wenn keine andere Wärmebehandlung erwähnt, befanden sich die Proben in geglühtem Zustand.

Ergebnisse.

Eisen und Nickel. Die an Elektrolyteisen (C-Gehalt unter 0,01 Proz.) und Elektrolytnickel (Gehalt an Fremdstoffen in Proz.: *Fe* 0,12; *Mn* 0,036; *Co* 0,10; *Cu* 0,05; *Si* 0,036) gewonnenen Ergebnisse für die Druckabhängigkeit des Magnetisierungsflusses sind in Zahlentafel I veranschaulicht. Um Anschluß an die bereits vorliegenden Messungen bei niedrigen Feldstärken zu gewinnen, wurden bei diesen Metallen die Versuche nicht nur auf den Sättigungsbereich erstreckt, sondern auch auf die Nullkurve ausgedehnt.

Bei Eisen ergab sich, daß für kleinere und mittlere Feldstärken die Magnetisierung mit dem Druck sinkt, der Druckkoeffizient also negativ ist, worauf kurz vor Einmündung in die Sättigung ein Gebiet mit positivem Druckkoeffizienten auftritt. Sodann kehrt der Druckeinfluß noch einmal sein Vorzeichen um, der Koeffizient erreicht schließlich einen praktisch konstanten Wert, für den sich unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit als Mittel $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} = -4 \cdot 10^{-7}$ für den Magnetisierungsfluß und entsprechend $\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp} = -6 \cdot 10^{-7}$ je kg/cm² für die spezifische Magnetisierung ergibt.

Nickel wurde sowohl im weichgeglühten als auch im verfestigten (hart gezogenen) Zustande untersucht. Die Wirkung des Druckes äußert

Zahlentafel I.

Magnetisierungsänderung durch allseitigen Druck bei Eisen und Nickel.

Eisen (geglüht)			Nickel (geglüht)		
Feldstärke $\mathfrak{H}$	Magnetisierung $\mathfrak{J}$	Druckkoeffizient des Kraftflusses $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} \cdot 10^7$	Feldstärke $\mathfrak{H}$	Magnetisierung $\mathfrak{J}$	Druckkoeffizient des Kraftflusses $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} \cdot 10^7$
28	1300	− 18	1,5	29,4	+ 140
62	1360	− 10	3,0	78,5	+ 50
86	1415	− 5,6	5,5	175,0	+ 30
125	1455	− 5,4	10	282	+ 8
170	1520	− 3	32	385	− 4
205	1585	+ 9	180	465	− 1,7
355	1620	+ 5	745	472	− 1
450	1650	+ 9	1120	472	− 1
540	1670	+ 2	1590	472	− 1
730	1685	+ 1,5	Nickel (hart gezogen)		
905	1690	− 7			
1100	1695	− 2	1,8	3,4	− 220
1400	1695	− 6	13,6	40	− 200
1440	1700	− 5	35	240	− 470
1500	1700	− 3	67	345	− 85
1900	1700	− 5	100	375	− 50
			182	432	− 16
			745	463	− 8
			1900	467	− 5

sich hier auf der Nullkurve im ersten Fall in einer Zunahme, im zweiten dagegen in einer Abnahme der Magnetisierung. In beiden Fällen — im weichgeglühten sowie im hartgezogenen Zustand — nähert sich der Druckkoeffizient im Sättigungsgebiet einem endlichen negativen Wert. Dieser beträgt für das weich geglühte Material $\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} = 1 \cdot 10^{-7}$ im Magnetisierungsfluß bzw.

$$\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp} = -2{,}8 \cdot 10^{-7} \text{ je kg/cm}^2$$

in der spezifischen Magnetisierung, also etwa halb so viel wie beim Eisen in gleicher Wärmebehandlung.

Aus thermodynamischen Gründen[1]) ist, wie bereits oben erwähnt, die Änderung der Magnetisierung durch den Druck mit der Änderung des Volumens durch die Magnetisierung verknüpft, und zwar gilt

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\omega}{d\mathfrak{H}} &= -\frac{1}{V_0}\cdot\frac{d(V\mathfrak{J})}{dp} = -d_0\frac{d\sigma}{dp} \\ &= -d_0\varkappa\sigma_0 = -\mathfrak{J}_0\cdot\varkappa\,, \end{aligned}\right| \quad (2)$$

wobei $\frac{d\omega}{d\mathfrak{H}}$ die Feldabhängigkeit der relativen Volumenänderung, $\mathfrak{J}$ die Volumenmagnetisierung, σ die spezifische Magnetisierung, d_0 die Dichte beim Druck 1 kg/cm² und

$$\varkappa = \frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi}{dp} - \frac{1}{3}\varkappa$$

die Änderung der spezifischen Magnetisierung durch den Druck bedeutet. Setzt man die von uns gefundenen Werte in die Formel[2]) ein, so erhält man für das Sättigungsgebiet ein $\frac{d\omega}{d\mathfrak{H}}$ für Eisen von $+10 \cdot 10^{-4}$ und für Nickel $+1{,}3 \cdot 10^{-4}$. Die von Kornetzki und Döring[2]) durch unmittelbare Volumenmessung beobachteten Werte sind für Eisen $6 \cdot 10^{-4}$ und für Nickel 2 bzw. $1 \cdot 10^{-4}$.

Ni-Fe-Legierungen. Zum Verständnis des Verhaltens der Nickel-Eisen-Legierungen sei zunächst auf Abb. 3 verwiesen, aus der der Verlauf der Umwandlungslinien und die Abgrenzung der bei Raumtemperatur bestehenden beiden Phasenbereiche: 0 bis rund 30 Proz. *Ni* (α-Phase mit raumzentriertem), 30–100 Proz. Nickel (γ-Phase mit flächenzentriertem Gitter), sowie die Höhe der Curie-Temperaturen zu erkennen ist.

Die Untersuchung von 18 Nickel-Eisen-Legierungen verschiedener Zusammensetzung ergab zunächst auch hier, daß sich die Magnetisierung innerhalb des untersuchten Druckbereiches (bis 3000 Atm) der Belastung praktisch

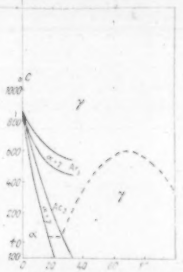

Abb. 3. Umwandlungslinien der *Fe-Ni*-Legierungen.

proportional und reversibel ändert, und daß für hohe Feldstärken ein endlicher Wert des Druckkoeffizienten erreicht wird; einige Kurven für diese Feldstärkenabhängigkeit, aus der man besonders erkennt, daß bei den 30prozentigen Legierungen vergleichsweise sehr hohe Feldstärken (rund 10000 Gauß) erforderlich sind, sind in Abb. 4 dargestellt.

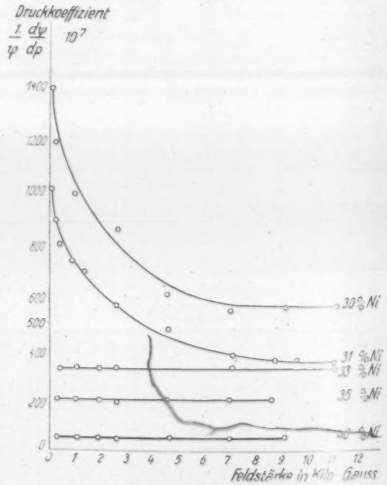

Abb. 4. Feldabhängigkeit des Druckkoeffizienten der Magnetisierung.

Die aus den Meßreihen gewonnenen Werte für den Druckkoeffizienten im Sättigungsgebiet sind in Zahlentafel II enthalten und in Abb. 5

1) Vgl. R. Becker, l. c.
2) l. c.

nach der Nickelkonzentration aufgetragen. Als wichtigstes Ergebnis folgt, daß die Legierungen des α-Gebietes ähnlich gering vom Druck beeinflußt werden wie Eisen oder Nickel. Wesentlich anders dagegen liegen die Verhältnisse im γ-Gebiet, und zwar nimmt hier vom Nickel ausgehend der Druckkoeffizient mit wachsendem

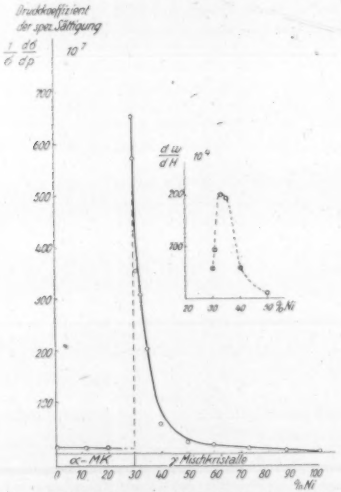

Abb. 5. Verlauf des Druckkoeffizienten der spezifischen Sättigung (sowie der daraus berechneten Steilheit des Volumenanstiegs im Sättigungsgebiet, obere Kurve) von *Fe-Ni*-Legierungen.

Eisenzusatz erst wenig, dann stärker zu, um in der Nähe der Phasengrenze steil anzusteigen. Als Maximalwert unserer Untersuchungen wurde bei einer Legierung von 29,7 Proz. Nickel eine Änderung der Sättigungsmagnetisierung von 6,5 Proz. für je 1000 kg/cm² beobachtet, d. h. es müßte — Druckproportionalität auch bei höheren Belastungen vorausgesetzt — möglich sein, durch einen allseitigen Druck von etwa 16000 kg/cm² den Ferromagnetismus völlig zum Verschwinden zu bringen.

Bei weiterer Vergrößerung des Eisengehaltes (zwischen 72 und 70 Proz. *Fe*) zeigen die Legierungen je nach der Wärmebehandlung und dem Gehalt der α- und γ-Phase entweder große oder kleine Druckkoeffizienten, so daß man am Gitterwechsel einen Sprung der Koeffizientenkurve annehmen muß.

Es sei an dieser Stelle gleich noch auf ein interessantes, für die Erklärung des Invareffektes wichtiges Nebenergebnis hingewiesen. Rechnet

Zahlentafel II.
Nickel-Eisen-Legierungen.

Zusammensetzung Proz. *Ni*	Sättigungsmagnetisierung I_∞	Kompressibilität $\varkappa / 3 \cdot 10_7$	Druckkoeffizient je kg/cm² des Magnetisierungsflusses $\frac{1}{\varphi_0}\frac{d\varphi}{dp} \cdot 10^7$	Druckkoeffizient je kg/cm² der spezifischen Magnetisierung $\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp} \cdot 10^7$
0	1700	2,00	— 4	— 6
11,4	1675	2,11	— 5	— 7
19	1830	2,40	— 6	— 8
28 u. 29 (mehrere Proben)	1300 bis 300	3,66	— 30 bis — 130	—
29,7	96	2,8	— 650	— 652
30	173	2,8	— 570	— 573
31	274	3,7	— 350	— 354
33	643	4,1	— 310	— 314
35	945	4,1	— 195	— 200
40	1172	4	— 51	— 55
50	1040	4,0	— 35	— 59
60	1240	2,5	— 13	— 15,5
73	1138	2,5	— 5	— 7,5
87	795	2,2	— 1	— 3
100	480	1,77	— 1	— 2,8

man nämlich aus den von uns beobachteten Werten nach der Formel (2) die Werte $\frac{d\omega}{d\mathfrak{H}}$ aus und trägt sie nach dem Nickelgehalt auf, so erkennt man, daß diese Kurve nicht zur Phasengrenze hin ansteigt oder sie gar überschreitet, wie es sich in dem von v. Auwers[1]) entworfenen Schaubild darstellt, sondern nach Erreichen eines ausgesprochenen Höchstwertes (bei rund 33—35 Proz. Nickel) zur Phasengrenze hin wieder abfällt. Damit wird die magnetische Deutung der geringen thermischen Ausdehnung der Invare (aus dem Gegeneinanderwirken von thermischer Ausdehnung und Volumenmagnetostriktion) gestützt und Lage und Begrenzung der Legierungen mit Invareigenschaften finden eine zwangslose Erklärung.

Gehen wir schließlich zu der Frage über, welcher Zusammenhang zwischen dem Kurvenverlauf des Druckkoeffizienten und dem Zustandsdiagramm besteht, so ergibt sich als ein charakteristisches Merkmal des Legierungsgebietes mit hohen Druckkoeffizienten einmal die verhältnismäßig tiefe Lage des Curiepunktes (zwischen 100 und 200°) und sodann die Nähe der Gitterumwandlung, die hier in Sonderheit mit einer Temperaturhysterese verläuft. In Verfolg der weiteren Untersuchung wurden daher Legierungen gemessen, bei denen nur eine dieser Bedingungen, also entweder tiefe Lage des Curiepunktes oder Nähe einer Gitterumwandlung mit oder ohne Temperaturhysterese zutrifft.

1) l. c.

Legierungen des Nickel mit *Cu*, *Al*, *Cr*, *Mn* und *Co*. Zur Untersuchung der Frage, wie sich die Sättigungsintensität von ferromagnetischen Stoffen mit tiefliegendem Curiepunkt bei Abwesenheit von benachbarten Gitterumwandlungen verhält, wurden Legierungen des Nickels mit *Cu*, *Al*, *Cr* und *Mn* untersucht.

Eine Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse ist in Zahlentafel III enthalten, aus der man erkennt, daß die Proben im Gebiet der Sättigung durchweg einen niedrigen Druckkoeffizienten[1]) aufweisen, der von nahezu gleicher Größenordnung wie der des Nickels bzw. des Eisens ist. Dies trifft insbesondere zu für die Monel-Legierung mit rund 30 Proz. *Cu* (Curiepunkt etwa 70°), für eine *Ni-Cr*-Legierung (Curiepunkt 113°), sowie für eine *Ni-Al*-Legierung mit 7 Proz. *Al*, deren Curiepunkt kurz oberhalb der Raumtemperatur (43° C) lag. Ein etwas unübersichtliches Verhalten gaben allerdings die *Ni-Mn*-Legierungen um 20 Proz. Mangan nach raschem Abkühlen, und zwar wurden hier relativ hohe Druckeffekte, mitunter sogar Vorzeichenwechsel des Druckkoeffizienten beobachtet. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die Magnetisierbarkeit dieser Proben nach raschem Abkühlen sehr gering ist und selbst bei den höchsten Feldstärken immer noch ansteigt, so daß das Herausfallen dieser Werte — die langsam abgekühlten Proben mit hoher Magnetisierbarkeit verhalten sich ganz normal — daran liegen kann, daß auch eine Feldstärke von 10000 Gauß nicht ausgereicht hat, dieses schwer magnetisierbare Material zu sättigen, bzw. die Endwerte des Druckkoeffizienten zu erreichen. (Vgl. dazu die 30prozentigen *Ni-Fe*-Legierungen, Abb. 4.)

In die Zahlentafel sind weiterhin noch einige Messungen an *Ni-Co*-Legierungen aufgenommen, die ebenfalls einen geringen Druckkoeffizienten ergaben.

Pt-Mn-Legierung. Eine ferromagnetische *Pt-Mn*-Legierung mit 14.5 Proz. *Mn* (Sättigungswert $I_\infty = 50$, Curiepunkt $\sim 200°$) ergab ebenfalls einen negativen Druckkoeffizienten, der seinem absoluten Betrage nach sicherlich nicht größer als $10 \cdot 10^{-7}$ ist.

Legierungen des *Fe* mit *Cr*, *Pt* und *Co*. Von Legierungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach in der Nähe von Umwandlungen bzw. von Phasengrenzen befinden, wurden nun untersucht, die des Eisens mit *Cr*, *Pt* und *Co*. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel IV zusammengestellt.

1) Gleich geringe Werte ergaben auch *Ni-Si*-Legierungen, doch waren die Ergebnisse wegen grobkristalliner Struktur, Spalten und Hohlräumen in den Proben nicht ganz reproduzierbar; sie sind daher in der Untersuchung nicht berücksichtigt.

Zahlentafel III.

Druckkoeffizient der Sättigungsmagnetisierung von Nickel-Legierungen.

Zusätzliches Metall in Proz.	Curiepunkt Θ in °C	Sättigungsmagnetisierung I_∞	Druckkoeffizient des Magnetisierungsflusses $\frac{1}{\varphi_0}\frac{d\varphi}{dp}\cdot 10^7$	Druckkoeffizient der spezifischen Magnetisierung $\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp}\cdot 10^7$
20 *Cu*	190	278	— 3.5	— 6.1
30 *Cu*	70	120	— 0	— 0
7 *Al*	43	45	— 5	— 7
5 *Cr*	113	191	— 5	— 7
4 *Mn*	309	561	— 5	— 6.8
10 *Mn*	249	514	— 15	— 17
14 *Mn*	161	390	— 30	— 32
18 *Mn*	335 (—)	427 (221)	— 5 (— 150)	— 7 (— 152)
20 *Mn*	435 (—)	295 (25)	— 15 (+ 200)	— 17 (+ 198)
22 *Mn*	495 (—)	035 (15)	— 10 (— 150)	— 12 (— 152)
5 *Co*	412	550	— 4	— 6
10 *Co*	470	620	— 6	— 8

Lineare Kompressibilität: *NiCu* 2,6—2,9; *NiAl* 1,9; *NiMn* und *NiCo* 1,8—2,0 · 10^{-7} je kg cm². In Klammern stehen die Werte für die abgeschreckten Proben.

Zahlentafel IV.

Druckkoeffizient der Sättigungsmagnetisierung von Eisen-Legierungen.

Zusätzliches Metall in Proz.	Curiepunkt Θ in °C	Sättigungsmagnetisierung I_∞	Druckkoeffizient des Magnetisierungsflusses $\frac{1}{\varphi_0}\frac{d\varphi}{dp}\cdot 10^7$	Druckkoeffizient der spezifischen Magnetisierung $\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma}{dp}\cdot 10^7$
25 *Cr*	rund 620	1230	— 5	6.3
50 *Cr*	450	680	— 5	7
31 *Co*	(A_3: 950)	1800	— 5	7.9
52 *Co*	(A_3: 970)	1850	— 10	13.2
90 *Co*	~ 970	1500	— 5	8
56 *Pt*	~ 120	1000	— 205	207
61 *Pt*	~ 150	1200	— 60	62
65 *Pt*	~ 240	1020	— 50	52
65,5 *Pt*	~ 240	990	— 20	22
55 *Co*, 9 *Pt*	220	350	— 600	— 600

Lineare Kompressibilität: *FeCr* 1,3—2,1; *FeCo* 2,9—3,2 und *FePt* 1,8—1,9 · 10^{-7} je kg cm².

Das Zweistoff-System *FeCr* ist dadurch gekennzeichnet, daß sich durch langdauerndes Tempern im Konzentrationsgebiet zwischen 40 bis 60 Proz. *Cr* eine magnetische Phase *FeCr* bildet, während im gewöhnlichen Zustand eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vorhanden ist. Sowohl Legierungen des Mischkristallbereichs als auch des Ausscheidungsgebiets der

Verbindung ergaben, wie Zahlentafel IV zeigt, keine Besonderheiten des Druckkoeffizienten.

Als Vertreter eines dem Nickeleisen nahe verwandten Systems waren die *Fe-Co*-Legierungen ausgewählt, die ebenfalls einen Gitterwechsel zwischen der kubisch raumzentrierten α- und der flächenzentrierten γ-Phase (bei etwa 80 Proz. *Co*), jedoch ohne merkliche Temperaturhysterese und bei hochliegendem Curiepunkt (rund 950°) besitzen (vgl. Abb. 6). Die Änderung der

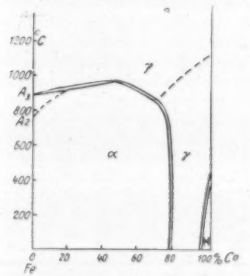

Abb. 6. Umwandlungslinien von *Fe-Co*-Legierungen.

Sättigung — der Vollständigkeit halber wurden aus diesem System drei Proben, und zwar mit 31, 52 und 90 Proz. *Co* ausgewählt — unter der Wirkung des allseitigen Druckes ist auch hier verhältnismäßig gering und von gleicher Größenordnung wie beim reinen Eisen.

Das als Gegenbeispiel untersuchte System Eisen-Platin wird ebenfalls von der $\alpha \rightarrow \gamma$-Umwandlung beherrscht, wobei diese Umwandlung ähnlich wie bei den *Ni-Fe*-Legierungen (Abb. 3) jedoch irreversibel, d. h. mit einer Temperaturhysterese behaftet ist. Eine Messung von vier kurz oberhalb der Phasengrenze liegenden Proben mit kubisch flächenzentriertem Gitter und relativ niedrigem Curiepunkt ergab um Größenordnungen höhere Werte des Druckkoeffizienten (über 2 Proz. je 1000 kg/cm²), die von der Phasengrenze her zum Platin hin abfallen.

Um nun zu einer Entscheidung zu kommen, ob die Art der in der Nähe gelegenen Umwandlung für das Auftreten der hohen Druckkoeffizienten irgendwie maßgebend ist, wurde noch eine Legierung aus dem ternären System *Fe-Co-Cr* und zwar von der Zusammensetzung 36 Proz. *Fe*, 55 Proz. *Co*, 9 Proz. *Cr* (Stainleß-Invar) untersucht. Durch den Zusatz des Chroms wird bekanntlich der Curiepunkt stark herabgesetzt, so daß er bei der gewählten Zusammensetzung bei etwa 220° liegt, gleichzeitig wird die $\alpha \rightarrow \gamma$-Umwandlung zu geringeren *Co*-Konzentrationen verschoben und erhält im Gegensatz zu den binären *Fe-Co*-Legierungen eine starke Temperaturhysterese[1]). Parallel mit diesen durch das *Cr* bewirkten Änderungen wird nun auch der Einfluß des allseitigen Druckes auf die Sättigung außerordentlich heraufgesetzt, so daß der Druckkoeffizient, wie die Zahlentafel IV zeigt, in derselben Größenordnung wie bei den *Ni-Fe*- und *Pt-Fe*-Legierungen liegt.

Diskussion.

Am meisten interessiert nun die Frage, warum bei einzelnen Stoffgruppen (gefunden bei *Ni-Fe*- und ternären *Fe-Co-Cr*-Legierungen) der allseitige Druck bzw. die dadurch hervorgerufene Verkleinerung des Gitterabstandes eine um mehrere Größenordnungen stärkere Änderung der Sättigungsintensität bewirkt als bei andern Metallen und Legierungen. Hierzu lassen sich etwa folgende Überlegungen anstellen:

a) Bisher nahm man an, daß die Änderung der Sättigung bzw. der spontanen Magnetisierung als Funktion der Volumenänderung (Gitterdehnung) bei allen ferromagnetischen Stoffen ähnlich verläuft. Da nun am Curiepunkt die spontane Magnetisierung durch das Feld verhältnismäßig leicht zu vergrößern ist (sog. „wahre" Magnetisierung), so müssen natürlich die Volumenänderungen durch Magnetisierung bzw. die Magnetisierungsänderungen durch Druck bei Annäherung an den Curiepunkt wachsen. Das bevorzugte Verhalten bestimmter Legierungen hinsichtlich der Druck- und Volumeneffekte wäre dann durch die tiefe Lage des Curiepunktes erklärbar[2]). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit an Legierungen des *Ni* mit *Cu*, *Cr* usw. mit tiefem Curiepunkt (vgl. Seite 442), die hinsichtlich des sonstigen Allgemeinverhaltens, wie Feldabhängigkeit der Magnetisierung u. a. den 30prozentigen *Ni-Fe*-Legierungen weitgehend ähneln, zeigen aber, daß die tiefe Lage des Curiepunktes zumindestens nicht ausschließlich für die beobachtete Wirkung verantwortlich sein kann, vielmehr müssen für die Extremwerte des Druckkoeffizienten bei den letztgenannten Legierungen noch wesentliche zusätzliche Bedingungen eine Rolle spielen.

b) Fragt man nach den übrigen strukturellen Merkmalen, die den Legierungen mit hohem Druckkoeffizienten gemeinsam sind, so findet man, daß es sich stets um Eisenlegierungen mit flächenzentriertem Gitter handelt, daß die zugesetzte Komponente entweder selbst ferromagnetisch (*Ni*) oder mindestens zur Bildung ferromagnetischer Phasen befähigt ist (*Pt*, *Cr*)

1) Vgl. W. Köster, Arch. Eisenhüttenwesen **6**, 113, 1932/33.

2) Vgl. Masing, Handbuch der Metallphysik, Bd. I, 1935, S. 307.

und daß schließlich das ausgezeichnete Legierungsgebiet in der Nähe der $\alpha \rightarrow \gamma$-Umwandlungslinie liegt, wobei diese Umwandlung mit einer Temperaturhysterese[1]) behaftet sein muß. „Nähe der Umwandlungslinie" kann nun allerdings nach den eingehenden röntgenographischen und metallkundlichen Untersuchungen dieser Legierungsgebiete (beispielsweise der 35prozentigen *Ni-Fe*-Legierung[2]) keinesfalls etwa heißen, daß noch Reste der körperzentriert-kubischen Phase vorhanden sind, deren Mengenanteil sich unter Druck verschiebt, sondern kann höchstens die Bedeutung haben, daß kurz vor dem eigentlichen Übergang von einem zum anderen Gittertyp die Stabilität des Gitters nachläßt und sich daraus irgendwelche Folgen für die Magnetisierung herleiten.

c) Röntgenographische Untersuchungen unter allseitigem Druck sind zwar noch nicht ausgeführt worden. Aus der Kürze der Einstellungsgeschwindigkeit und der Reversibilität der Effekte muß jedoch geschlossen werden, daß Platzwechselreaktionen (beispielsweise ein Übergang von der statistischen in die regelmäßige Verteilung der Atome) nicht verantwortlich sind. Da man weiter eine Einwirkung des Druckes auf die Eigenschaften des einzelnen Atoms kaum annehmen kann, so bleibt nur – ganz in Übereinstimmung mit den von Dehlinger[3]) kürzlich über das Invarproblem geäußerten Anschauungen – die Annahme übrig, daß die Effekte durch eine Änderung der Wechselwirkung der Atome aufeinander hervorgebracht werden, wobei letztere jedoch in spezifischer Weise von der Art der beteiligten Atome abhängig ist.

Will man sich ein Bild von diesen Erscheinungen machen, so kann man, fußend auf den üblichen Annahmen über den Sitz des Ferromagnetismus, von der Arbeitshypothese ausgehen, daß die Energie des inneren Feldes sich mit zunehmendem Atomabstand von negativen zu positiven Werten ändert[4]) und dabei in den verschiedenen Gittern einen etwas verschiedenen Verlauf nimmt. Speziell für das unmagnetische γ-Eisen wird angenommen, daß die unmittelbar benachbarten Atome (erste Sphäre) stets einen negativen Beitrag liefern, der auch durch die ferner liegenden Atome (zweite und höhere Sphären) nicht aufgehoben werden kann, während bei Nickel die Beiträge der Nachbarn und der weiterliegenden Atome positiv sind. Bei kontinuierlich übergehendem Verlauf dieses Verhaltens in den Mischkristallen beider muß bei einer bestimmten Konzentration die Summe aller Beiträge aus den ersten Sphären gerade so groß sein wie die der höheren Sphären, d. h. mit dieser Konzentration setzt im flächenzentrierten Gitter Ferromagnetismus ein. Gleichzeitig wird die Magnetisierung in diesem Gebiet aber gegen eine Änderung der Gitterabstände außerordentlich empfindlich sein, wie es in der Tat bei den 30prozentigen *Ni-Fe*-Legierungen der Fall ist. In Übereinstimmung mit der Erfahrung wird weiter bei Entfernung von dieser kritischen Konzentration, d. h. bei Überwiegen nur einer Atomart die Druckbeeinflußbarkeit zurückgehen müssen, und schließlich kann man aus rein geometrischen Gründen auch ableiten, daß ein körperzentriertes Gitter (da hier der dynamische Einfluß der unmittelbaren Nachbarn größer ist als bei flächenzentrierter Struktur) einen größeren Druckkoeffizienten zeigen muß als ein flächenzentriertes Gitter (vgl. die Ergebnisse an *Fe* und *Ni*, Seite 439).

So einfach und einleuchtend diese Betrachtungen auch sind, so können die über den Verlauf der Wechselwirkungsenergie mit dem Atomabstand bisher entwickelten Modellvorstellungen, doch nicht vollständig sein, da eine ähnliche Überlegung z. B. auch für *Pt-Mn*- und *Ni-Cr*-Legierungen zutreffen müßte, die jedoch keinen besonderen Druckeffekt gezeigt haben.

Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Einflusses allseitigen Druckes, insbesondere über die Verschiebung des Curiepunktes sind im Gange.

Bei der Herstellung der Einrichtungen und der Durchführung der Messungen hat uns der technische Angestellte, Herr Möhle, wertvolle Hilfe geleistet.

Zusammenfassung.

1. Die Wirkung allseitigen Druckes auf die Sättigungsmagnetisierung der Metalle Eisen und Nickel, sowie ausgewählter Proben der Legierungen des *Fe* mit *Ni*, *Co*, *Cr*, *Pt*, des *Ni* mit *Al*, *Cr*, *Co*, *Cu*, *Mn*, des *Pt* mit *Mn* und des temären Systems *Fe-Co-Cr* wurde gemessen.
2. Bei den Metallen sowie den weitaus meisten Legierungen, auch denen mit tief liegendem Curiepunkt, wurde nur eine geringe Beeinflussung der Sättigungsmagnetisierung durch

1) So sonderbar dieses letztere Merkmal auch ist, so scheint es doch unerläßlich zu sein, wie das Beispiel der *Fe-Co*- und der ternären *Fe-Co-Cr*-Legierungen beweist, in denen die Druckbeeinflußbarkeit parallel mit dem Auftreten der Irreversibilität einsetzt. Beide Effekte müssen also eine gemeinsame Wurzel haben.

2) Vgl. G. Phragmen, Journ. Iron and Steel Inst., S. 465, 1931.

3) U. Dehlinger, Zeitschr. f. Metallkd. **28**, 194, 1936.

4) Vgl. Handbuch der Physik, Bd. 24, 2. Aufl.; U. Dehlinger, Zeitschr. f. Metallkd. **28**, 116, 1936.

den Druck beobachtet (Druckkoeffizienten zwischen 0,1 und 0,01 Proz. je 1000 kg/cm²). Dagegen tritt in bestimmten Legierungsgebieten (festgestellt bei 30prozentigem *Ni-Fe*-, 60prozentigen *Pt-Fe*- und ternären *Fe-Co-Cr*-Legierungen) eine starke Abnahme der Sättigungsintensität mit dem Druck auf (Druckkoeffizienten bei Raumtemperatur verfolgt bis zu etwa 6,5 je 1000 kg/cm²).

3. Kennzeichnendes strukturelles Merkmal dieser Legierungen mit hohem Druckkoeffizienten scheint die Tatsache zu sein, daß eine geringe Konzentrationsverschiebung in ein Gebiet ausgesprochener Temperaturhysterese der α- und γ-Phase führt. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten werden diskutiert.
4. Als Nebenresultat ergeben sich Werte für die Volumenänderungen bei hohen Magnetfeldern und eine Stütze für die magnetische Deutung des Invarproblems.

Berlin-Charlottenburg, 18. Februar 1937.

(Eingegangen 17. März 1937.)

Über die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium für Freileitungen.

Von Alfred Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Um Aluminium für Freileitungen zu verwenden, ist es wesentlich, in ihm einen Werkstoff zu besitzen, der einen möglichst vollwertigen Ersatz für Kupferleitungen bietet. Aus diesem Grunde muß ein solches Aluminium bei einer bestimmten mechanischen Festigkeit eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Der deutschen erzeugenden und verarbeitenden Aluminiumindustrie ist es im Laufe der letzten Jahre gelungen, ein derartiges gutes Leitaluminium zu schaffen. Die Internationale Elektrotechnische Commission (I.E.C.) hat nun für die Verwendung des Aluminiums zu Freileitungen gewisse Richtlinien und Normen in Aussicht genommen, die der Werkstoff erfüllen soll. Hiernach soll ein derartiges hartgezogenes Aluminium eine mechanische Zerreißfestigkeit besitzen, die im Minimum 15 kg/mm² beträgt; dabei soll der spezifische elektrische Widerstand nicht höher als 0,02828 Ω mm²/m bei 20° C sein.

Um ein Urteil zu erhalten, wie sich das deutsche Aluminium gegenüber diesen Anforderungen verhält, wurden von sieben Firmen der aluminiumverarbeitenden Industrie Aluminiumproben in Drahtform angefordert und auf ihren spezifischen elektrischen Widerstand mit Temperaturkoeffizienten und auf ihre mechanische Zerreißfestigkeit untersucht. Es waren im ganzen 71 Proben; die Drahtstärken betrugen in der Mehrzahl 2–3 mm.

Für die Messungen des elektrischen Widerstandes waren im allgemeinen zehn Drahtproben von einem Meter Länge in einer besonderen, für derartige Zwecke geschaffenen Apparatur[1]) eingespannt, die sich in einem Petroleumbade befand. Die Messungen wurden mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat durchgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 1 Promille.

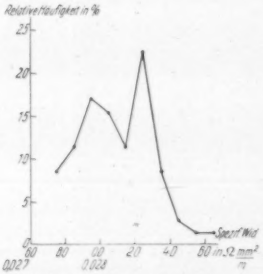

Abb. 1. Die relative Häufigkeit der Werte des spezifischen Widerstandes bei 20° C in Prozenten.

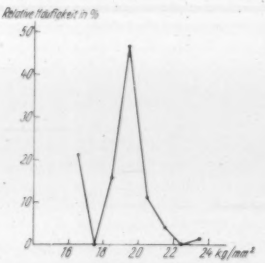

Abb. 2. Die relative Häufigkeit der Werte der Zerreißfestigkeit in Prozenten.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 und 2 zusammengestellt; hier ist die relative Häufigkeit der Werte des spezifischen Widerstandes bei 20° C und der Zerreißfestigkeit in Prozenten dargestellt. Man ersieht daraus, daß ein Maximalwert der Häufigkeit bei 0,02825 Ω mm²/m liegt und ein weiterer, ebenfalls verhältnismäßig stark ausgeprägter Spitzenwert bei 0,02795 Ω mm²/m.

1) H. von Steinwehr, Zeitschr. f. Metallkde. **22**, 177, 1930.

Bei der Zerreißfestigkeit ist ein ausgesprochener Spitzenwert bei 19,5 kg/mm² gefunden worden. Als Mittelwert ergibt sich hiernach für den spezifischen elektrischen Widerstand bei 20° C:

$$\sigma = 0{,}02810\ \Omega\ \mathrm{mm^2/m}$$

und für die mechanische Zerreißfestigkeit:

$$K = 19{,}0\ \mathrm{kg/mm^2}.$$

Man sieht daraus, daß die hier gefundenen Mittelwerte noch weit von den von der I.E.C. vorgeschlagenen Grenzen entfernt sind.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes liegt bei allen Proben in der Umgebung der Raumtemperatur innerhalb 3,9 und 4,1 Promille.

In Verbindung mit diesen Untersuchungen wurden Dichtebestimmungen an sechs Aluminiumdrahtproben vorgenommen, die durch Wägungen in Luft und Wasser erfolgten. Nach Berücksichtigung aller hierfür erforderlichen Korrektionen ergab sich für die Dichte des Aluminiums bei Raumtemperatur als Mittelwert:

$$d = 2{,}705\ \mathrm{g/cm^3}.$$

Die größte Abweichung vom Mittelwert betrug 1,1 Promille.

Berlin-Charlottenburg, im März 1937.

(Eingegangen 19. April 1937.)

Erhöhung des Auflösungsvermögens von Mikroskop und Fernrohr.

Von E. Lau.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Grenze des Auflösungsvermögens von Mikroskop und Fernrohr ist bekanntlich durch Beugungserscheinungen bedingt. Wir können für unsere Betrachtungen auf die Wiedergabe ausführlicher Rechnungen verzichten und uns die grundlegenden Erscheinungen durch folgenden vereinfachten Gedankengang vergegenwärtigen, bei dem zur leichten Übersicht lediglich die von den Rändern ausgehenden Strahlen berücksichtigt werden. Diese Betrachtung reicht nicht aus zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse, gibt aber anschaulich wenigstens das Notwendigste für die hier vorliegenden, sonst schwer entwirrbaren Verhältnisse.

Wenn in Abb. 1 O das Objektiv ist und mit seiner Hilfe ein Stern ohne Fehler der geometrischen Optik abgebildet wird, so entsteht in der Bildebene kein scharfer Punkt, sondern ein Scheibchen, das von mehreren konzentrischen Ringen umgeben ist. Die Ringe entstehen bekanntlich an Stellen, in denen die vom Rande des Objektivs ausgehenden Strahlen untereinander eine Gangdifferenz von ganzen Vielfachen einer Wellenlänge haben. Je größer der Öffnungswinkel φ ist, um so kleiner wird das Bildscheibchen und um so kleiner werden auch die Ringe. Der einzige Weg einer Steigerung der Auflösung besteht in der Vergrößerung des Öffnungsverhältnisses. Auf die interessanten Untersuchungen mit Spalten und Kreisringen[1]), bei denen eine Steigerung des Auflösungsvermögens auf Kosten der Intensität und unter Steigerung der Nebeninterferenzen erzielt werden, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Abb. 1.

Es besteht nun die Frage, ob man die Beugungserscheinung nicht in einer anderen Weise verändern kann, so daß bei gegebenem Öffnungsverhältnis eine Verschärfung der Beugungserscheinung auftritt. Dies kann nur geschehen, wenn man dafür sorgt, daß der Gangunterschied zwischen den extremen Strahlen, zwischen P_0 und P_1, schneller ansteigt als bei der gewöhnlichen Beugungserscheinung. Nach mehreren vergeblichen Bemühungen kam ich zu folgender einfachen Anordnung: Man bringt eine weitere beugende Kante K_3 an, die den Strahlengang in der Nähe der Bildebene gerade berührt. Dann gehen von dieser Kante neue Beugungsstrahlen aus, die das Beugungsbild überlagern. Und zwar ist der Strahlenweg $K_1\,K_3\,P_1$ größer als $K_1\,P_1$. Es wächst also, wie aus dieser einfachen Überlegung folgt, der Gangunterschied schneller als bei einer gewöhnlichen Beugungserscheinung an, dadurch müssen engere Streifen entstehen. Man muß mit dieser beugenden Kante K_3 nahe an den Bildpunkt herangehen, damit die Streifen

1) Vgl. z. B. U. Gerhardt, Zeitschr. f. Phys. **35**, 697, 1926, **44**, 397, 1927, und Ernst Böhme, Ann. Phys. (5) **21**, 15ff., 1934.

genügend eng werden, andererseits muß man so weit entfernt bleiben, daß das gebeugte Licht keinen zu großen Winkel gegen den einfallenden Strahl bildet, weil sonst die Intensität zu gering wird, um die Beugungserscheinung zu beeinflussen. Das Optimum scheint aufzutreten, wenn die übergelagerten Streifen 2—3mal enger sind als die des primären Beugungsbildes.

Experimentelle Prüfung.

Als beugende Kanten wurden zunächst gerade Ränder von Blenden benutzt, und zwar ein Spalt von etwa 1 mm Öffnung. K_3 bestand gleichfalls aus einer Blende mit gerader Kante. Abgebildet wurde das Spaltbild eines Kollimators mit einem Objektiv von 30 cm Brennweite. Das entstehende Bild wurde mit einer Mikroskopkamera aufgenommen. Man erhält dann folgende Aufnahmen:

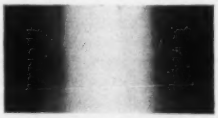

Abb. 2.

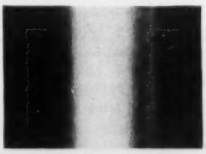

Abb. 3.

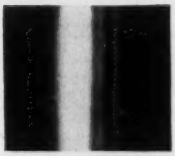

Abb. 4.

Abb. 2 zeigt das normale Beugungsbild bei weißem Licht, Abb. 3 zeigt das Beugungsbild, wenn K_3 den Strahlengang gerade von links beführt; dies ist also ein Beugungsbild, das aus einer Kombination zwischen dem normalen Beugungsbild und dem überlagerten neuen Beugungslicht entsteht. Abb. 4 zeigt eine ähnliche Aufnahme bei einer Stellung der Kante K_3 etwas näher am Bildpunkt. Abb. 5 erhält man, wenn man K_3 an der gleichen Stelle wie bei Abb. 4 stehen läßt, die auf der Seite K_3 gelegene Spaltbacke K_1 jedoch fortnimmt. Aus den Aufnahmen sieht man deutlich auf der rechten Seite

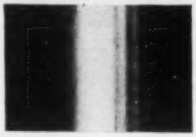

Abb. 5.

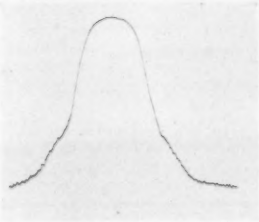

Abb. 6. Registrierung zu Abb. 2 gehörend.

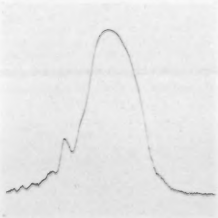

Abb. 7. Registrierung zu Abb. 3 gehörend.

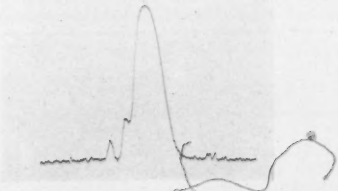

Abb. 8. Registrierung zu Abb. 4 gehörend.

des Spaltbildes engere Beugungsstreifen und einen steileren Intensitätsabfall als bei dem gewöhnlichen Beugungsbild. Dies geht auch aus den photometrischen Registrierungen hervor (Abb. 6–8), deren Zuordnung zu den Abb. 2–4 aus der Beschriftung zu ersehen ist, bei denen jedoch gegen die Abb. 2–4 rechts und links vertauscht ist.

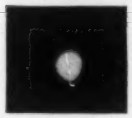

Abb. 9.

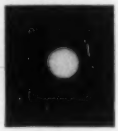

Abb. 10.

Abb. 9 und 10 zeigen Beugungsbilder mit kreisförmigen Objektivöffnungen, die bei der Photographie eines künstlichen Sternes erhalten worden sind. Die Öffnung am Objektiv betrug etwa 6 mm, die Brennweite 30 cm. An Stelle von K_3 wurde eine kreisförmige Öffnung in eine Glasscheibe[1]) von 0,3 mm Durchmesser gesetzt, deren eine Seite den Strahl eben berührte. Man sieht in Abb. 10 statt des kreisförmigen Scheibchens (Abb. 9) ein kommaförmiges Gebilde, dessen eine Kante verhältnismäßig scharf ist. Abb. 11 und 12 zeigen photometrische Kurven von Abb. 9 und 10. Die Kurven sind am Fuß annähernd ebenso breit, die Registrierung von Abb. 10 zeigt jedoch eine unsymmetrische Kuppe. Man kann diese Kuppe dadurch ausmessen, daß man einen berührenden Kreis hineinzeichnet, wie es in den Abb. 9 und 10 geschehen ist. Man sieht deutlich, daß der Kreis der kombinierten Beugungserscheinung kleiner ist als der normale. Die in den Abbildungen wiedergegebenen Verhältnisse bilden nur einen speziellen Fall einer großen Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten. Sie sind zweifellos kein besonders günstiger Fall, weil zum Photographieren eine sehr kleine Öffnung am Objektiv benutzt werden mußte, um die Beugungserscheinung überhaupt deutlich sichtbar zu machen. In diesem Fall ist die berührende Kreiskante der neuen beugenden Öffnung fast als Gerade aufzufassen. Es entsteht dann ein ausgeprägter Astigmatismus. Dieser ist weniger deutlich, wenn der Öffnungswinkel größer ist und ein größerer Teil des Beugungskreises den Strahlengang streift.

Wie groß auf Grund dieser neuen Anordnung die Erhöhung des Auflösungsvermögens ist, wurde mit Hilfe eines Siemens-Sternes untersucht, der mit einem Fernrohr von 30 cm Brennweite aufgenommen wurde, das Objektiv hatte eine Öffnung von nur 1,5 cm. Dies kleine Öffnungsverhältnis mußte gewählt werden, damit die Beugungserscheinungen nicht von photographischen Fehlern überdeckt wurden. Bei diesen Untersuchungen ergab sich auch, daß das Auflösungsvermögen nicht über den ganzen Bereich des Kreises gleichmäßig ist. Nach meinen Beobachtungen liegt die Kurve der Steigerung des Auflösungsvermögens innerhalb eines Beugungskreises von 0,3 mm Durchmesser etwa wie in Abb. 13. Das Maximum zwischen Rand R und Mitte M hatte eine Erhöhung des Auflösungsvermögens von etwa 70 Proz. In der Mitte, bei M, trat eine Erhöhung von etwa 30 Proz. auf. Unmittelbar am Rand ergibt sich natürlich eine Verschlechterung. Diese Werte beziehen sich auf die Trennung von Linien, die konzentrisch zu dem Beugungskreis verlaufen. Radial verlaufende Linien

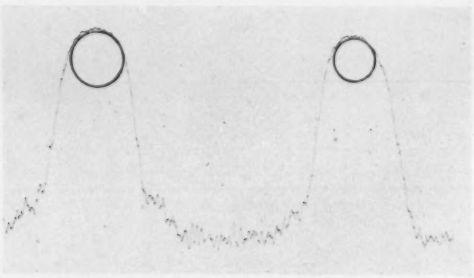

Abb. 11.

Abb. 12.

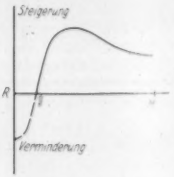

Abb. 13.

1) Man kann auch undurchsichtige Blenden benutzen; besonders empfiehlt sich, Ringe in planparallele Glasplatten zu ätzen und die Ringe als Beugungskanten zu benutzen. Hier wurde davon abgesehen, weil keine Störungsmöglichkeiten in dem Strahlengang auftreten, also möglichst reine Versuchsbedingungen geschaffen werden sollten.

werden auch etwas besser aufgelöst; die Erhöhung des Auflösungsvermögens beträgt hierbei etwa 10 bis 15 Proz. Die hier gemessenen Werte werden sicher überboten bei Anordnungen mit größerem Öffnungsverhältnis; hierbei ist dann auch der Astigmatismus geringer. Ich schätze die Erhöhung des Auflösungsvermögens in günstigen Fällen auf etwa 100 Proz.

Die Anwendung des Verfahrens bei Fernrohren ist sehr einfach. Man muß lediglich statt des gebräuchlichen Okulars ein solches benutzen, das eine Zusatzbeugungsvorrichtung hat. Falls keine Störungen auftreten (Luftschliern, Fehler des geometrisch-optischen Apparates oder des Auges), so beobachtet man im Innern des Kreises Bilder, die erstaunlich kontrastisch und scharf sind.

Schwierig ist die Anwendung beim Mikroskop. Bei kleinen Vergrößerungen treten auch hier keinerlei Schwierigkeiten auf, und es mag vielfach von Vorteil sein, bei kleineren Vergrößerungen Details besser als bisher zu erkennen. Bei starken Vergrößerungen muß an den Beleuchtungsapparat eine besondere Bedingung gestellt werden. Die einzelnen beleuchteten Punkte müssen seitlich inkohärent sein; es muß jeder Punkt eine Beugungserscheinung haben, die nur durch Licht von eben diesem Punkt beeinflußt werden kann. Ist dies nicht der Fall, so wird jedes Beugungsbild durch das Licht benachbarter Punkte gestört. Es erscheinen dann innerhalb des Beugungsringes konzentrische Beugungsbilder. Die geforderte Beleuchtung ist leicht zu erreichen durch Abbildung des Himmels auf dem Objekt oder aber durch Zwischenschalten mehrerer Mattscheiben in den Beleuchtungsstrahlengang. Wird diese Bedingung innegehalten, so erzielt man bei Testobjekten, die keine Tiefenausdehnung haben, z. B. beim Rand einer Versilberungsschicht, auch bei stärksten Vergrößerungen noch eine erhebliche Verschärfung.

Benutzt man Testobjekte wie Surirella Gemma, so erzielt man keinen Fortschritt. Hier ergeben sich bekanntlich die Teststrukturen nur unter schiefem Einfall des Lichtes und seitlicher Kohärenz. Man hat bei diesen Strukturen ein Interferenzphänomen vor sich, welches innerhalb des erheblich dicken Objektes entsteht, auf diese Erscheinung wird kein verschärfender Einfluß durch die neue Beugungsapparatur ausgeübt.

Zum Schluß weise ich darauf hin, daß die größte Zahl der Beobachter in der Lage ist, die Phänomene am Fernrohr und am Mikroskop zu sehen. Da es sich hierbei aber um Beobachtung feinster Details handelt, gehört ein gutes Auflösungsvermögen des Sehapparates des Beobachters dazu, um die beschriebenen Erscheinungen beurteilen zu können. Daß es sich nicht um rein physiologische oder psychologische Täuschungen handelt, dürfte aus dem gesamten, hier vorgebrachten Material hervorgehen.

Berlin-Charlottenburg, im Mai 1937.

(Eingegangen 8. Mai 1937.)

Der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen.

Von S. Erk.

Mit Tafel II, III und IV.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Gegenstand der Untersuchung.

Das Verhalten der Schmieröle bei tiefen Temperaturen ist maßgebend für zwei wesentlich verschiedene maschinentechnische Vorgänge: erstens das Anlassen (Starten) einer Maschine, zweitens die Aufrechterhaltung der Schmierung. Vielleicht ist der Grund für die große Verwirrung der Begriffe und Meßverfahren zur Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Schmierölen gerade darin zu suchen, daß man die grundsätzliche Verschiedenheit dieser beiden Vorgänge zu wenig beachtet hat. Wir wollen daher im folgenden uns zunächst über die Unterschiede der beiden Vorgänge klar werden, dann die bisher gebräuchlichen Verfahren der Ölprüfung betrachten und schließlich versuchen, durch eine mikroskopische Untersuchung einige Aufschlüsse über den Erstarrungsvorgang zu gewinnen, die uns vielleicht einen Weg zu besseren Prüfverfahren zeigen können.

2. Maschinentechnische Anforderungen.

Wenn eine Maschine irgendwelcher Art längere Zeit einer hinreichend tiefen Temperatur ausgesetzt wird, so erstarrt darin das Schmieröl und bewirkt eine „Verkittung" aller durch das Schmiermittel miteinander verbundenen Gleitflächen. Wenn auch diese Verkittung nicht sehr fest ist, so kann man sich doch ohne weiteres vorstellen, daß zu ihrer Zerstörung ein erheblicher Kraftaufwand erforderlich ist, wenn man bedenkt, daß z. B. bei einem mittelgroßen Personenkraftwagen die Summe aller beim Anlassen zu verschiebenden reibenden Flächen etwa 2700 cm² beträgt, bei einem mittleren Lastkraftwagen sogar 4900 cm².

Wenn nun der „Haftwiderstand" der gleitenden Flächen einmal überwunden ist, dann muß

die Maschine noch so lange durch fremde Kraft in Bewegung gehalten werden, bis der Motor anspringt und aus eigener Kraft weiterläuft. Die Kraft zur Überwindung des „Haftwiderstandes" wie auch des anschließenden „Reibungswiderstandes" muß von der Anlaßbatterie hergegeben werden. Mit Rücksicht auf die beschränkte Kapazität der Anlaßbatterien strebt man natürlich danach, die gesamten Anlaßwiderstände möglichst klein zu halten und verlangt zu diesem Zweck einen möglichst niedrigen „Stockpunkt" des Öles. Als Erfahrung der Praxis sei aber hier gleich festgestellt, daß oft ein Öl mit niedrigem Stockpunkt einen größeren Anlaßwiderstand bietet als ein anderes Öl mit höherem Stockpunkt.

Wenn die Maschine oder das Fahrzeug (z. B. Eisenbahnwagen) in Gang ist, dann ist es notwendig, daß das Schmiermittel den Lagern und sonstigen Gleitflächen (Zahnräder, Zylinder- und Kolbenflächen) ohne Unterbrechung zugeführt wird. Dabei hat man zu unterscheiden zwischen den „Schwerkraftschmierungen" und den „Druckschmierungen". Bei den ersteren läuft das Schmieröl an die Schmierstelle infolge seines eigenen Gewichtes (Tropföler, Ringschmierlager), bei den letzteren wird das Öl unter Druck durch eine Pumpe an die Schmierstellen hinbefördert. Die dabei verwendeten Drücke sind meistens so hoch, daß die Ölförderung auf der Druckseite keine Schwierigkeiten macht; auf der Saugseite kann es aber zum Aussetzen der Ölzufuhr und Ansaugen von Luft kommen, da das Öl der Pumpe meistens nur durch Schwerkraftwirkung zuläuft.

3. Kritik der bisher gebräuchlichen Verfahren zur Stockpunktbestimmung.

Die in einer früheren Untersuchung[1]) bereits eingehend erörterten Meßverfahren sind in ihrer Brauchbarkeit von vornherein dadurch beschränkt, daß sie jeweils nur einen der maschinentechnischen Vorgänge und auch diesen nur ungenügend berücksichtigen.

Nach dem „Richtlinienverfahren" des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik und dem amerikanischen „ASTM-Verfahren" bestimmt man bei fortschreitender Abkühlung diejenige Temperatur, bei der das Öl unter dem Einfluß seines eigenen Gewichtes keine Bewegung mehr erkennen läßt. Damit erhält man also die höchste Temperatur, von der ab man mit dem Versagen von Schwerkraftschmierungen rechnen muß.

1) S. Erk, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **76**, 33, 1932, und C. R. Congrès du Graissage, Straßburg 1931, S. 258.

Bei dem „Eisenbahnverfahren" und der Bestimmung des Fließbeginns nach Vogel[1]) wird diejenige Temperatur ermittelt, bei der nach vorhergehender Abkühlung bei steigender Temperatur unter der Wirkung eines bestimmten Überdruckes (5 bzw. 60 cm Wassersäule) das Öl in einer Kapillare von vorgeschriebenem Durchmesser zu fließen beginnt. Man erhält damit die niedrigste Temperatur, bei der der Fließwiderstand des Öles unter einen gewissen, durch die Prüfbedingungen vorgeschriebenen Betrag sinkt.

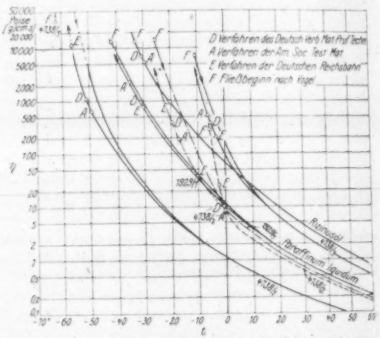

Abb. 1. Fließwiderstand und Erstarrungskennzeichen von fünf verschiedenen Mineralölen und Rizinusöl.

Wie ich bereits in der erwähnten Arbeit zeigen konnte, gelingt es nicht, zwischen den einzelnen Prüfverfahren oder zwischen ihnen und der Zähigkeit einen gesetzmäßigen Zusammenhang herzustellen (vgl. Abb. 1). Den Anforderungen der Praxis genügt keines der erwähnten Prüfverfahren; daher gehen die zuständigen technischen Organisationen heute meistens dazu über, die Messung der Zähigkeit bis zu möglichst tiefen Temperaturen vorzuschreiben. Damit stößt man aber auf die Schwierigkeit, daß im Erstarrungsbereich die Zähigkeit eines Öles vom Schergefälle (d. h. praktisch von der Fließgeschwindigkeit und den Abmessungen des Viskosimeters) und von der thermischen Vorbehandlung abhängt. Die bei fortschreitender Abkühlung gemessene Zähigkeit ist kleiner als die bei steigender Temperatur nach vorhergehender Abkühlung gemessene (vgl. Abb. 1; die Pfeile an den Enden der Kurven geben die Richtung der Temperaturänderung an). Diese Erscheinung, auf die zuerst Vogel[2]) hingewiesen hatte, wurde später unter anderen von Louis und

1) H. Vogel, Erdöl u. Teer **3**, 534, 1927.
2) H. Vogel, a. a. O.

Jordachescu[2]), Woog[3]), Weiß[4]) und sehr eingehend von Jordachescu[5]) untersucht.

Man hat wohl allgemein diese Erscheinung darauf zurückgeführt, daß das im Schmieröl enthaltene Paraffin infolge der hohen Zähigkeit des Lösungsmittels nur langsam auskristallisieren kann. Weiß und Jordachescu waren aber auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß als Ursache der „Zähigkeitshysterese", wie wir die Erscheinung kurz nennen wollen, die „Pseudoplastizität" der Öle anzusehen sei und daß diese wiederum durch einen mesomorphen Zustand der Öle beim Erstarren, ähnlich dem der flüssigen Kristalle, bedingt sei.

Ich hatte mir daher zunächst als Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die beobachteten Erstarrungserscheinungen allein durch die Bildung von Paraffinkristallen, ohne Annahme eines mesomorphen, Zustandes erklärt werden können. Für diese Möglichkeit sprach bereits die Tatsache, daß bei der Abkühlung von Rizinusöl, dem einzigen, in Abb. 1 aufgeführten paraffinfreien Öl, keine Zähigkeitshysterese beobachtet wurde. Außerdem hatte auch Woog die von ihm beobachteten Erscheinungen durch die bekannten Gesetze der Kristallbildung erklären können. Als Untersuchungsverfahren wählte ich die unmittelbare mikroskopische Beobachtung des Erstarrungsvorganges.

4. Mikroskopische Untersuchung des Erstarrungsvorganges.

Dem Arbeiten mit dem Mikroskop steht als grundsätzliche Schwierigkeit entgegen, daß das Objekt sich bei Unterschreitung des Taupunktes der Luft bzw. Gefrierpunktes mit Wasser bzw. Reif beschlägt. Dadurch, daß man alle Flächen, deren Beschlagen verhindert werden muß (auch die Eintrittsfläche des Lichtes in das Objektiv), in eine praktisch vollkommen wasserfreie Atmosphäre bringt, kann man diese Schwierigkeit überwinden. Auf die dazu verwendete Einrichtung möchte ich hier nicht näher eingehen, da sie bereits ausführlich beschrieben ist[1]).

Das Arbeiten in der wasserfreien Atmosphäre bringt immerhin einige Schwierigkeiten mit sich. Deshalb wählte ich für meine Untersuchungen Öle, die einen außergewöhnlich hohen Stockpunkt besitzen, so daß ich nur in einigen Fällen Temperaturen unter 0° verwenden mußte. Die Öle sind Destillate aus einem paraffinreichen deutschen Rohöl; die Öle *A* und *C* sind nicht entparaffiniert, die Öle *B* und *D* sind aus ihnen durch Entparaffinieren gewonnen. In der nachstehenden Zahlentafel sind die Stockpunkte der Öle nach dem DVM-Richtlinienverfahren aufgeführt.

Zahlentafel.
Stockpunkte der untersuchten Öle.

Bezeichnung der Öle	*A*	*B*	*C*	*D*
Stockpunkt °C	+ 31	− 6	+ 38	− 3

Die folgenden Mikroaufnahmen (Tafel II bis IV) sind in polarisiertem, durchscheinendem Licht, wenn nicht anders vermerkt, mit 120facher Vergrößerung gemacht.

Abb. 2 zeigt eine Probe von Öl *A*, aus der Vorratsflasche, worin das Öl etwa ein halbes Jahr gestanden hatte, mit einem Glasstäbchen entnommen und auf dem Objektträger vorsichtig auseinandergestrichen, ohne Deckglas, bei 20°. Man erkennt ziemlich große, etwa 0,05 mm lange Kristalle, unregelmäßig angeordnet und an einer Stelle zu einem größeren Büschel zusammengewachsen. Natürlich ist der Zusammenhalt der Kristalle durch das Ausbreiten der Ölprobe zerstört.

Die Probe wurde dann mit einem Deckglas bedeckt und auf dem elektrisch heizbaren Mikroskoptisch unter ständiger Beobachtung erwärmt. Bei etwa 32° begannen die Kristalle zu schmelzen, bei etwa 50° waren die letzten Spuren verschwunden. Nun wurde die Heizung ausgeschaltet, so daß sich das Präparat langsam abkühlte; es erreichte in etwa 30 Minuten Zimmertemperatur. Bei 30° zeigten sich die ersten Spuren von Kristallbildung (Abb. 3). Die Kristalle wuchsen dann rasch weiter und bildeten bei 20° ein ziemlich zusammenhängendes Netz (Abb. 4). In stärkerer Vergrößerung (Abb. 5, 240fach) erkennt man, daß die Paraffinkristalle nicht nadel-, sondern blattförmige Gebilde sind.

Die angegebenen Temperaturen konnten nicht unmittelbar im Präparat gemessen werden, sondern wurden mit einem feinen Thermoelement bestimmt, das dicht neben dem Präparat auf den Objektträger gepreßt wurde. Mit Rücksicht auf den Wärmeaustausch der Umgebung sowie darauf, daß die meisten Aufnahmen während der Erwärmung oder Abkühlung gemacht wurden, besitzen die Temperaturangaben daher nur eine Genauigkeit von etwa ± 2°. Innerhalb dieser Grenzen kann man aber aus den Beobachtungen immerhin schließen, daß der nach dem Richtlinienverfahren bestimmte Stockpunkt zusammenfällt mit dem Auftreten der ersten Paraffinkristalle.

1) M. Louis und M. Jordachescu, World Petroleum Congress, London 1933.
2) P. Woog, World Petroleum Congress, London 1933.
3) H. Weiß, Öl u. Kohle **11**, 811, 1935.
4) M. Jordachescu, Thèses, Straßburg 1935.
5) S. Erk, Physik. Zeitschr. **36**, 451, 1935.

Je nach der Zahl der zufällig vorhandenen Kristallisationskeime können die ersten Kristalle auch schon bei höherer Temperatur sichtbar werden. Abb. 6 zeigt bei 40° den Beginn der Kristallisation einer Probe, die vorher nicht so hoch erwärmt wurde, daß alle Kristalle vollkommen verschwunden waren. Damit wird eine alte Erfahrung bestätigt, auf Grund deren bei allen Stockpunktuntersuchungen vorgeschrieben ist, daß die Ölproben vorher auf 50° erwärmt werden müssen. Die Abb. 6 (Vergrößerung 44fach), die einen größeren Teil des Präparates zeigt, läßt auch erkennen, daß die Kristalle eine bis zu einem gewissen Grade regelmäßige Anordnung in zwei zueinander senkrechten Richtungen bevorzugen.

Wesentlich andere Kristallbilder erhält man, wenn man die Ölprobe nach dem Erwärmen auf 50° rasch (z. B. durch Auflegen des Objektträgers auf einen kalten Eisenklotz) abkühlt. Abb. 7 zeigt das dann entstehende feinmaschige Kristallnetz bei 20° (gleiche Vergrößerung wie Abb. 4). Die Erscheinung, daß rasch erzeugte Kristalle kleiner sind als langsam gewachsene, ist ja aus der Kristallographie und Metallkunde längst bekannt.

Bei der Bestimmung des Stockpunktes hatten wir beobachtet, daß schon ein leichtes Umrühren des erstarrten Öles mit dem Thermometer genügte, um das Öl wieder weitgehend zu verflüssigen. Auch diese Erscheinung konnte unter dem Mikroskop gut beobachtet werden. Abb. 8 zeigt eine Probe (in etwas dickerer Schicht als Abb. 3–5) nach vorhergehender Erwärmung auf 50° und anschließender langsamer Abkühlung bei 22°. Man erkennt sehr deutlich die scheibchenförmige Ausbildung der Kristalle. Die Abb. 9 (bei 14°) und 10 (bei 0°) zeigen die weiter fortschreitende Kristallbildung. Nun zerstörte ich den Zusammenhang der Kristalle dadurch, daß ich mit dem Objektiv mehrmals leicht auf das Deckglas drückte. Abb. 11 zeigt, wie zwischen den zusammengeschobenen Kristallen Lücken entstanden sind, in denen das Öl unter der Wirkung der durch die Verbiegung des Deckgläschens hervorgerufenen Druckunterschiede strömt (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Eine weitere Abkühlung auf — 2° ließ in den strömenden Teilen des Präparates ganz kleine Kriställchen von etwa 0,008 mm Länge entstehen (Abb. 12), wodurch die Bewegung sofort gehemmt wurde. Bei Erwärmung schmolzen diese Kriställchen wieder bei etwa + 5°, die Strömung der kristallfreien Teile setzte dann von selbst wieder ein (wie in Abb. 11) und kam erst nach längerer Zeit zur Ruhe, wenn alle Druckunterschiede im Präparat sich ausgeglichen hatten. Die Schmelztemperatur von + 5° fällt zusammen mit dem Stockpunkt, den man erhält, wenn man das Öl während der Abkühlung nicht, wie die Vorschrift lautet, vor jeder Bewegung sorgfältig hütet, sondern im Gegenteil ständig umrührt.

Bei neuerlicher Störung des Kristallnetzes in der oben beschriebenen Weise ließ sich noch bis zu sehr viel tieferen Temperaturen die Strömung des Öles nachweisen. Abb. 13 (Belichtungszeit 40 Sekunden) zeigt eine starke Bewegung unmittelbar nach der Störung bei — 15°, Abb. 14 (Belichtungszeit 40 Sekunden) läßt sogar bei — 23° noch eine geringe Strömung an einzelnen Stellen erkennen. Erst bei — 26° konnte unmittelbar nach der Störung keine Bewegung mehr im Öl beobachtet werden.

Die in Abb. 12 erkennbaren, sehr verschieden großen Kristalle gehören offenbar zwei verschiedenen Paraffinarten an; wir wollen sie mit I und II bezeichnen. Abb. 15 zeigt (in 44facher Vergrößerung) eine Probe des aus dem Öl isolierten Paraffins. Man erkennt deutlich wieder die beiden verschiedenen Kristallarten. Unter dem Mikroskop wurden + 60° als Schmelztemperatur des Paraffins I und + 36° als Schmelztemperatur des Paraffins II beobachtet.

Das aus Öl *A* durch Entparaffinieren hergestellte Öl *B* ließ bei Abkühlung unter dem Mikroskop die ersten Kristalle bei — 6° erkennen (Abb. 16), in Übereinstimmung mit dem in der Zahlentafel mitgeteilten Stockpunkt. Die Größe der beobachteten Kristalle entspricht etwa den in Öl *A* bei — 2° auftretenden.

Bei den Ölen *C* und *D* wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei den Ölen *A* und *B*. Wir verzichten deshalb auf die Wiedergabe der Aufnahmen, die grundsätzlich nichts Neues bringen. Das erste Auftreten der Kristalle fiel in allen Fällen zusammen mit den Stockpunkten nach der Zahlentafel.

5. Besprechung der Ergebnisse.

Der durch das Mikroskop gewonnene Einblick in die Struktur der Öle im erstarrten Zustand läßt es ohne weiteres verstehen, daß aus dem Stockpunkt keine Angaben über den Fließwiderstand der Öle entnommen werden können. Trotzdem ist die Bestimmung des Stockpunktes nicht unwichtig; denn sie gibt diejenige Temperatur an, von der ab man mit einer Verstopfung der Schmieröl- oder Brennstoffleitungen rechnen muß. Für Treiböle hat diese Erkenntnis noch größere Bedeutung, da diese ein Filter zu durchlaufen haben, bei dem die Gefahr der Verstopfung größer als bei Leitungen ist[1]).

Die Beobachtung der mechanischen Verflüssigung von Öl *A* bei Zimmertemperatur, also

1) Vgl. auch A. Hagemann und Th. Hammerich, Öl u. Kohle **12**, 371, 1936.

Abb. 2. Öl *A*, Probe aus Vorratsgefäß. (Vergrößerung 120fach.)

Abb. 5. Wie Abb. 4. (Vergrößerung 240fach.)

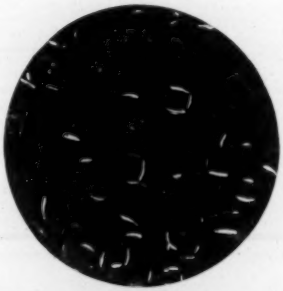

Abb. 3. Öl *A*, auf 50° erwärmt, langsam abgekühlt auf 30°. (Vergrößerung 120fach.)

Abb. 6. Öl *A* bei 40° nach vorhergehender Erwärmung auf 45°. (Vergrößerung 44fach.)

Abb. 4. Wie Abb. 3, bei 20°. (Vergrößerung 120fach.)

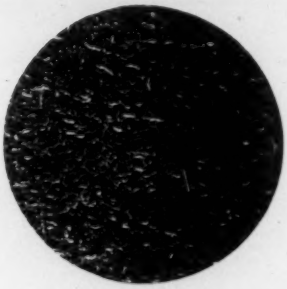

Abb. 7. Öl *A*, auf 50° erwärmt, dann auf 20° abgeschreckt. (Vergrößerung 120fach.)

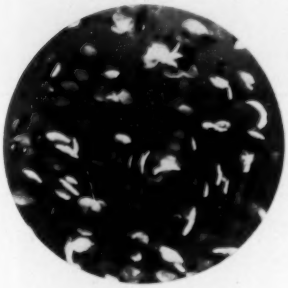

Abb. 8. Öl *A*, auf 50° erwärmt, dann auf 22° langsam abgekühlt. (Vergrößerung 120fach.)

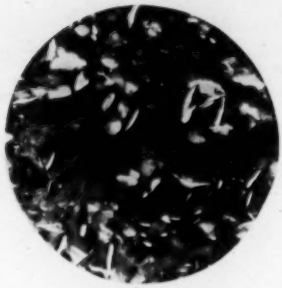

Abb. 11. Öl *A*, bei 0° gestört. (Vergrößerung 120fach.)

Abb. 9. Wie Abb. 8, bei 14°. (Vergrößerung 120fach.)

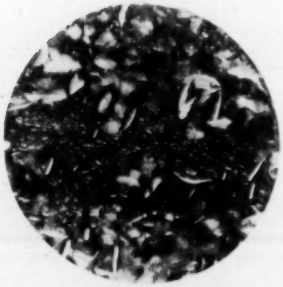

Abb. 12. Wie Abb. 11, bei — 2°. (Vergrößerung 120fach.)

Abb. 10. Wie Abb. 8, bei 0°. (Vergrößerung 120fach.)

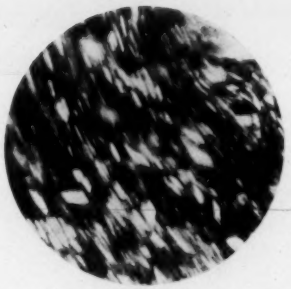

Abb. 13. Öl *A*, gestört bei — 15°. (Vergrößerung 120fach.)

etwa 10° unter dem Stockpunkt, sowie der Umstand, daß durch die geringen Druckunterschiede unter dem Deckglas Bewegungen im Öl bis 50° unter dem Stockpunkt hervorgerufen werden könnten, macht es sehr wahrscheinlich, daß das Öl — mindestens in einem sehr weiten Temperaturbereich — auch unterhalb des Stockpunktes keine Fließfestigkeit mehr besitzt, sobald einmal das Kristallskelett zerbrochen ist. Diese Vermutung prüften wir in einem Kapillarviskosimeter mit veränderlichem Druck, dessen

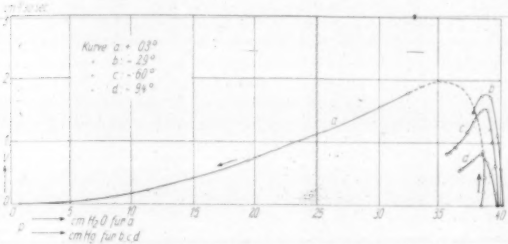

Abb. 17. Fließgeschwindigkeit von Öl *A* bei verschiedenen Temperaturen.

ausführliche Beschreibung wir an anderer Stelle bringen werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 17, in der die Ausflußgeschwindigkeit in einem willkürlichen Maß (cm³ je 30 Sekunden) abhängig vom treibenden Druck dargestellt ist.

Wie Abb. 17 zeigt, beginnt die Bewegung des Öles erst bei Überschreitung eines Druckes von 38,5 cm Wassersäule; dieser Mindestdruck, dessen Größe natürlich von den Abmessungen der Kapillare abhängt, ist bei Temperaturen unter 0°, d. h. wenn das Paraffin II auskristallisiert ist, etwa 13,5mal so groß als oberhalb 0° (für die Kurven *b*, *c* und *d* gilt der Abszissenmaßstab in cm Quecksilbersäule). Nachdem die Bewegung eingeleitet ist, steigt die Fließgeschwindigkeit zunächst rasch an, um nach Überschreitung eines Höchstwertes mit fallendem Druck wieder abzunehmen. Bei + 0,3° verfolgten wir die Abnahme bis zu einem Druck von 0,8 cm Wassersäule und konnten dabei eine sehr geringe Fließgeschwindigkeit (0,62 cm³ in 60 Minuten) immerhin noch eindeutig beobachten.

Da es unter den Schmierölen sehr verschiedenartige Stoffe gibt, ist damit die Anschauung von Weiß[1]) und Jordachescu[2]) über die Möglichkeit des pseudoplastischen Zustandes erstarrter Öle zwar nicht widerlegt, aber es ist jedenfalls der Nachweis erbracht, daß es Schmieröle gibt, die in erstarrtem Zustand nach Zerstörung des Kristallskelettes keine Fließfestigkeit besitzen. Natürlich dürfen diese Öle deswegen aber noch nicht als Newtonsche Flüssigkeiten aufgefaßt werden. Ihre Zähigkeit ist abhängig vom Schergefälle, wie das ja auch deutlich aus dem gekrümmten Verlauf der Kurve *a* in Abb. 17 hervorgeht.

Die in der vorliegenden Untersuchung mitgeteilten Erkenntnisse zeigen, daß das Mikroskop nach Überwindung der durch die Eigenart des Temperaturgebietes bedingten Schwierigkeiten ein nützliches Hilfsmittel in der Schmierölprüfung ist. Es zeigt uns die Ursache für manche, zum Teil lange bekannte Erscheinungen. Die endgültige Lösung der Frage, wie der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen eindeutig und ausreichend gekennzeichnet werden kann, wird nur ein Verfahren bringen, das Fließfestigkeit und Fließwiderstand der Öle bei allen Temperaturen zu messen gestattet.

1) H. Weiß, Öl u. Kohle **11**, 811, 1935.
2) M. Jordachescu, Thèses, Straßburg 1935.

Zusammenfassung.

Der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen ist maßgebend für den Kraftbedarf beim Anlassen einer Maschine und für die Aufrechterhaltung der Schmierung, sowohl bei Schwerkraft- als auch bei Druckölung. Die bisher üblichen Prüfverfahren sind unzureichend, weil sie nur einen Teil der maschinentechnischen Forderungen berücksichtigen. Eine mikroskopische Untersuchung des Erstarrungsvorganges ergibt, daß der Stockpunkt mit dem Beginn des Auskristallisierens von Paraffin zusammenfällt. Die mechanische Verflüssigung ist eine Folge der Zerstörung des Kristallskelettes. In einem untersuchten Öl werden zwei Paraffinsorten mit verschiedenem Stockpunkt und verschiedener Kristallgröße beobachtet, die Fließgrenze und Fließwiderstand des Öles bestimmen. Diese beiden Größen werden mit einem Kapillarviskosimeter mit veränderlichem Druck gemessen. Nach Zerstörung des Kristallskelettes besitzt das erstarrte Öl keine Fließfestigkeit mehr, aber seine Zähigkeit ist noch abhängig vom Schergefälle. Eine befriedigende Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Schmierölen läßt sich nur durch Messung der Fließfestigkeit und des Fließwiderstandes in Abhängigkeit von Temperatur und Schergefälle erreichen.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1937.

(Eingegangen 22. Mai 1937.)

Über Körnigkeit, Dichteschwankungen und Vergrößerungsfähigkeit photographischer Negative.

Von H. Siedentopf.

Die durch den Aufbau aus einzelnen Kristallen bedingte körnige Struktur der photographischen Schichten gibt Anlaß zu einigen Erscheinungen, die in der photographischen Literatur schon wiederholt behandelt worden sind:

1. Die Dichte D eines gleichmäßig geschwärzten Negativs ist abhängig von der Apertur der Beleuchtungs- und Abbildungsoptik (Callier-Effekt), da die einzelnen Körner das Licht nicht nur absorbieren, sondern auch streuen; hiermit hängen noch weitere Streueffekte zusammen.

2. Bei der „Mikro"-Photometrie gleichmäßig geschwärzter Schichten ergeben sich Schwankungen der gemessenen Dichte, die um so stärker sind, je kleiner das Meßfeld. Diese Schwankungen sind besonders bekannt bei der Schwärzungsmessung mit dem Registrierphotometer; sie sind von großer Wichtigkeit bei der photographischen Photometrie von Sternen und Spektren und spielen auch eine Rolle beim Tonfilm (Rauschen).

3. Die Vergrößerungsfähigkeit von Negativen ist begrenzt durch das Auftreten von körniger Struktur.

4. Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten muß in diesem Zusammenhang mit erwähnt werden, obschon es primär von der Körnigkeit und sonstigen Eigenschaften der Emulsion abhängt; doch besteht eine so enge Korrelation zwischen Emulsions- und Negativkörnigkeit, daß im allgemeinen die verschiedenen Effekte, Streuung, Dichteschwankung, Vergrößerungsfähigkeit, Auflösungsvermögen und mittlere Korngröße einander parallel laufen.

Im folgenden soll die Beziehung der Korngrößen zu den Effekten 2 und 3 theoretisch untersucht und mit den praktischen Erfahrungen verglichen werden; eine Betrachtung verschiedener Streuungseffekte wird an anderer Stelle erfolgen.

Zur Berechnung der Dichteschwankungen gehen wir von der Vorstellung aus, daß die Körner in der gleichmäßig geschwärzten Negativschicht nach Zufallsgesetzen verteilt sind, d. h. wenn die mittlere Kornzahl im Meßfeld (dessen Fläche als Einheit angenommen wird) N gesetzt wird, so ist die Wahrscheinlichkeit $w(n)$, in einem beliebigen Meßfeld n Körner anzutreffen, gegeben durch

$$w(n) = \frac{N^n}{n!}\, e^{-N}. \tag{1}$$

Diese Verteilungsfunktion der Kornzahlen hat den Mittelwert N und die mittlere Streuung um den Mittelwert $\sigma(n) = \pm\sqrt{N}$. Daß die Körner tatsächlich nach Zufallsgesetzen verteilt sind, wurde bei der Agfa-Sternplatte durch Abzählungen bestätigt. (Gelegentlich ist auf das Vorkommen von Zusammenballungen und Gruppenbildungen von Körnern hingewiesen, in solchen Fällen einer übernormalen Dispersion der Kornanzahlen würde eine Streuung $\sigma(n) > \sqrt{N}$ herauskommen.)

Die Fläche eines einzelnen Kornes in Einheiten der Meßfläche sei f, die Verteilungsfunktion der Kornflächen $v(f)$ habe den Mittelwert F und die Streuung $\sigma(f)$. Dann läßt sich die durch ein Meßfeld hindurchgehende Intensität i ausdrücken durch die auffallende Intensität i_0

$$i = i_0 \sum f (1-f)^{n\, v(f)}, \tag{2}$$

oder unter Einführung des Mittelwerts $\bar{f}$ der Kornflächen im Meßfeld

$$i = i_0 (1-\bar{f})^n. \tag{3}$$

Damit erhalten wir für die Dichte D des Meßfeldes nach der bekannten Definition $D = -\log i/i_0$

$$D = -n \log (1-\bar{f}). \tag{4}$$

Da die Kornfläche sehr klein im Vergleich zur Meßfläche ist (bei $0{,}1 \cdot 0{,}1$ mm f etwa 0,0001 bis 0,0003), läßt sich der log entwickeln und es folgt

$$D = 0{,}43\, n\bar{f}. \tag{5}$$

Entsprechend folgt für den Mittelwert der Dichte über alle Meßflächen

$$\overline{D} = 0{,}43\, N F \tag{6}$$

und damit für die Abweichung vom Mittelwert

$$\left.\begin{aligned} \Delta D = D - \overline{D} &= 0{,}43\,(n\bar{f} - NF) \\ &= 0{,}43\,(F\Delta n + N\Delta f), \end{aligned}\right| \tag{7}$$

wenn $\Delta f = \bar{f} - F$ und $\Delta n = n - N$ und das Glied zweiter Ordnung vernachlässigt wird. Nach einem bekannten Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt daraus für die mittlere Dichteschwankung

$$\sigma(D)^2 = 0{,}43^2 \left\{ F^2 \sigma(n)^2 + N^2 \sigma(\bar{f})^2 \right\}. \tag{8}$$

Nun ist, wie oben ausgeführt,

$$\sigma(n)^2 = N \tag{9}$$

und weiter, da $\bar{f}$ der Mittelwert über durchschnittlich N Kornflächen

$$\sigma(\bar{f})^2 = \frac{1}{N}\sigma(f)^2, \qquad (10)$$

so daß

$$\sigma(D) = \pm 0{,}43\, F \sqrt{N}\sqrt{1+\left(\frac{\sigma(f)}{F}\right)^2}. \qquad (11)$$

Diese Formel läßt sich für den praktischen Gebrauch noch etwas vereinfachen, indem man aus Gleichung (5) statt der mittleren Kornzahl die Dichte einführt und die Wurzel durch einen konstanten Näherungswert ersetzt. Dann ergibt sich mit einer für die meisten Zwecke hinreichenden Genauigkeit

$$\sigma(D) \approx \pm\sqrt{0{,}5\, D F}. \qquad (12)$$

Die Dichteschwankung wächst also proportional der Wurzel aus der mittleren Dichte und proportional dem Verhältnis mittlere Korndimension zu Meßfelddurchmesser.

Bei der Messung mit dem Registrierphotometer sind die Ausschläge des Elektrometerfadens der Transparenz $t = i/i_0$ proportional. Bezeichne ich die mittlere Transparenz mit T und die Abweichung vom Mittel mit Δt, so ergibt eine entsprechende Rechnung für die relative Schwankung der Transparenz

$$\sigma\left(\frac{\Delta t}{T}\right) = \pm F\sqrt{N}\sqrt{1+\left(\frac{\sigma(f)}{F}\right)^2}, \qquad (13)$$

also bis auf den Faktor 0,43 den gleichen Ausdruck wie Gleichung (11) für die Dichteschwankung. Auch hierfür läßt sich wieder eine Näherung gewinnen:

$$\sigma\left(\frac{\Delta t}{T}\right) \approx \pm 1{,}6\sqrt{-F\log T}. \qquad (14)$$

Zum Vergleich dieser Formeln mit der Erfahrung wurden Registrierungen am Zeißschen Registrierphotometer[1]) ausgeführt und daraus die relative Transparenzschwankung, die gleich der Schwankung der relativen Ausschlagsdifferenzen $\frac{a-\bar{a}}{\bar{a}}$ ist, abgeleitet. Die daraus erhaltenen Werte für σ sind zu vergleichen mit den aus Gleichung (13) durch Abzählung und Ausmessung der Silberkörner folgenden Werten.

[1]) Das Photometer des Physikalischen Instituts wurde mir von Prof. Kulenkampff hierfür freundlichst zur Verfügung gestellt; der Firma Zeiß danke ich für die leihweise Überlassung einer hochempfindlichen Photozelle und einer mikrophotographischen Ausrüstung.

Das Ergebnis dieser Untersuchung, bei der alle eingehenden Parameter, Korngröße, Transparenz, Meßfeldgröße variiert wurden, zeigt Fig. 1 und Fig. 2, die eingezeichneten Kurven

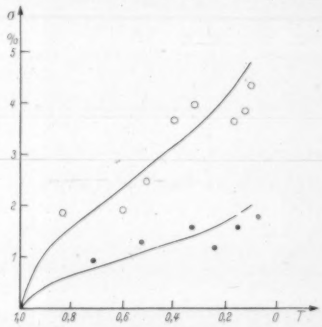

Fig. 1. Transparenz-Schwankung als Funktion der Transparenz. Meßfeld $50 \times 50\,\mu$.
○ Agfa Stern, • Agfa Kontrast.

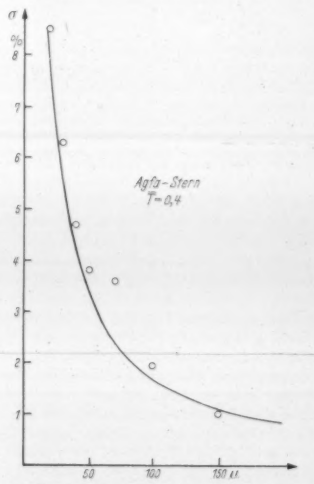

Fig. 2. Transparenz-Schwankung als Funktion des Meßfeld-Durchmessers.

entsprechen Korndurchmessern von 1,8 bzw. 0,8 μ, wie sie aus den in Fig. 3 und Fig. 4 wiedergegebenen Mikrophotographien folgen. Die Übereinstimmung ist angesichts der Schwierigkeit der Messungen sehr befriedigend, so daß

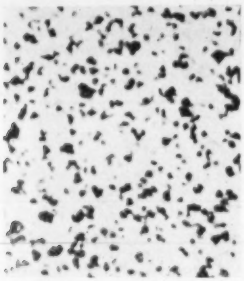

Fig. 3. Agfa Stern. Mikrophotogramm (etwa 500fach) des Negativkorns.

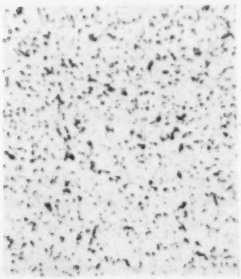

Fig. 4. Agfa-Kontrast. Mikrophotogramm (etwa 500fach) des Negativkorns.

wir sagen können, die Formeln (11) bis (14) stellen die Dichteschwankungen photographischer Schichten mit hinreichender Genauigkeit dar[1]).

Um bei photographischer Photometrie größte Genauigkeit zu erzielen, ist anzustreben geringe Korngröße bzw. großes Meßfeld und geringe Schwärzung. Diese Forderungen stehen natürlich zum Teil in Widerspruch mit anderen, z. B. nach höchster Empfindlichkeit, günstiger Gradation usw., so daß sich ein allgemeingültiges Rezept zur Erzielung höchster Meßgenauigkeit nicht geben läßt. Bei gegebener Plattensorte (d. h. Korngröße) wird man zweckmäßig bei möglichst geringer Schwärzung, also am Beginn des geradlinigen Teils der Schwärzungskurve arbeiten. Ferner ist es von Wichtigkeit, die Schleierschwärzung möglichst gering zu halten; dies läßt sich unter Umständen durch Verwendung von Platten geringer Schichtdicke erreichen[1]), bei denen der chemische Schleier besonders klein ist.

Die Beziehung von Transparenzschwankung und Vergrößerungsfähigkeit ist empirisch untersucht worden von Keck[2]). Er findet eine reziproke Beziehung zwischen der durchschnittlichen Oszillation der Transparenz in Prozenten des Ausschlages und der oberen Grenzvergrößerung, bei der einzelne Silberkörner sichtbar werden, und zwischen der Zahl der Oszillationen über 1 Proz. pro Längeneinheit und der unteren Grenzvergrößerung, bei der die Körnigkeit gerade sichtbar wird.

Zu einer theoretischen Behandlung des visuellen Körnigkeitseindrucks muß man ausgehen von dem Auflösungsvermögen des Auges in Abhängigkeit vom Kontrast. Darüber ist bisher empirisch wenig bekannt; bei großem Kontrast liegt die Auflösungsgrenze etwas unter 1′ und bei hinreichend großem Sehwinkel beträgt die Unterschiedsschwelle unter günstigen Umständen etwa 1 Proz. Die Abhängigkeit der Unterschiedsschwelle von den äußeren Bedingungen ist von Kühl[3]) im Rahmen seiner Theorie des Lichtsinnes genauer ausgeführt worden, doch läßt sich aus seinen Angaben für unser Problem, bei dem wir die Unterschiedsschwelle für Flächenelemente von 1′ bis 10′ brauchen, wenig entnehmen. Es wurde daher an Testobjekten, wie sie in Fig. 5 wiedergegeben sind, Untersuchungen über die Auflösungsgrenze in Abhängigkeit vom Kontrast ausgeführt.

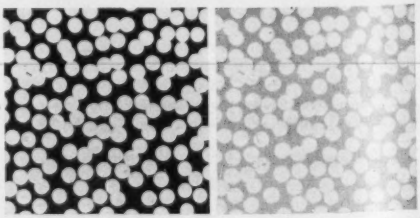

Fig. 5. Testobjekte zur Untersuchung der Kontrastabhängigkeit des visuellen Auflösungsvermögens.

1) Bei unserer Betrachtung der Dichteschwankungen ist keine Rücksicht auf die Streuung in der Schicht genommen, sondern so gerechnet worden, als ob die Körner nur absorbieren. Das gilt streng genommen nur für kleine Beleuchtungs- und Abbildungsaperturen. Bei großen Aperturen bewirkt namentlich bei kleinen Transparenzen das Streulicht eine Verkleinerung der Schwankungen.

1) Klauder u. Siedentopf, Astr. Nachr. S. 256, 273, 1935.

2) Keck, Phot. Journ. Sept. 1935; Kinotechnik 1329, 1935.

3) Kühl, Zeiß-Nachr., Sonderheft 1, 1936.

Diese Form der Testobjekte, bei denen helle Kreisflächen vom gleichen Durchmesser auf einem dunkleren Untergrund zufällig verteilt sind, derart, daß die Gesamtfläche der Kreise und des Untergrundes gleich ist, kommt den Verhältnissen auf der photographischen Schicht bereits einigermaßen nahe. Bei einer Betrachtung der Teste aus verschiedener Entfernung[1]) erkennt man deutlich eine obere Grenze, bei der die Fläche gerade nicht mehr vollkommen gleichmäßig erscheint und eine untere Grenze, bei der sich die einzelnen Kreise auch der Form nach erkennen lassen. Diese Grenzen hängen nun stark ab von dem Kontrast zwischen Kreisen und Untergrund. Die unten folgenden Angaben beziehen sich auf die obere Grenze; es sind Mittelwerte über vier verschiedene Beobachter, die individuelle Verschiedenheit in der Auffassung der oberen Grenze beträgt etwa ± 20 Proz.

Zur Umrechnung vom Sehwinkel auf lineares Maß dient die folgende Tabelle, die die Strecke in μ angibt, die bei der Vergrößerung v unter dem Sehwinkel α' erscheint.

Tabelle I.

α v	1×	2×	5×	10×	20×
0,5′	36	18	7	3,6	1,8
1	73	36	14,5	7	3,6
2	145	73	29	14,5	7
5	364	181	73	36	18
10	728	364	145	73	36

Wir können nun nach Formel (12) die mittlere Dichteschwankung für Felder dieser Lineardimension ausrechnen; die folgende Tabelle gibt die Schwankungen in $^1/_{100}$ für $D = 0{,}5$ und einen mittleren Korndurchmesser von 2 μ. In der letzten Spalte sind die nach dem oben beschriebenen Verfahren gefundenen Unterschiedsschwellen des Auges in Abhängigkeit vom Sehwinkel eingetragen. Man erkennt, daß bei 10facher Vergrößerung die Fläche gleichmäßig körnig erscheinen wird. Nun kommen, da wir etwa Gaußsche Verteilung der Dichteabweichungen annehmen können, Abweichungen um das Doppelte des Mittelwerts in 5 Proz. der Felder vor, um das 2,6fache in 1 Proz., um das 4fache in $^1/_{100}$ Proz. Der Beginn des Auftretens von körniger Struktur ist also bereits bei einer etwa 2–3mal kleineren Vergrößerung zu erwarten, d. h. in unserem Beispiel bei 3–5facher Vergrößerung; das stimmt mit der Beobachtung an hochempfindlichen Schichten gut überein. Weiter zeigt die Tabelle, daß die Körnigkeit eine bestimmte „Größe" von etwa 2′ bis 10′ hat, da die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen Sehwinkeln rascher und bei großen Sehwinkeln langsamer abfällt als die Dichteschwankung; auch diese Erscheinung wird durch die Erfahrung bestätigt.

Tabelle II.

α v	1×	2×	5×	10×	20×	ΔD_{Auge}
0,5′	2,8	5,6	14	28	56	—
1	1,4	2,8	7	14	28	25
2	0,7	1,4	3,5	7	14	7
5	0,3	0,6	1,4	2,8	5,6	2,5
10	0,1	0,3	0,7	1,4	2,8	1,6

1) Für Fig. 5 etwa 3–6 m.

Die vorliegenden Betrachtungen zeigen deutlich, welche große Rolle die physiologische Optik, vor allem die Kontrastschwelle des Auges, bei dem Problem der Vergrößerungsfähigkeit spielt, so daß aus Betrachtungen der Dichteschwankungen allein noch keine Aussagen gemacht werden können. Man erkennt aber aus Tabelle II, daß, abgesehen von individuellen Verschiedenheiten in der Kontrastempfindlichkeit des Auges ΔD_{Auge} die Vergrößerungsfähigkeit dem mittleren Korndurchmesser umgekehrt proportional ist, wenn noch etwaige Unterschiede in der Streuung der Kornflächen um ihren Mittelwert vernachlässigt werden, die ja nach Gleichung (11) nur gering in die Schwankungsgröße eingehen. Dieser enge Zusammenhang zwischen Korngröße, Dichteschwankung und Vergrößerungsfähigkeit legt es nahe, die Dichteschwankung als Maß für die Körnigkeit einzuführen.

Dies ist außer in der oben angeführten Arbeit von Keck auch von Kreveld[1]) vorgeschlagen worden. Beide Autoren gehen von Registrierphotometerkurven aus und benutzen neben der durchschnittlichen Schwankung um den Mittelwert auch die Anzahl der Oszillationen bzw. die Zahl der Schnittpunkte mit der Mittelwertslinie. Die Verwendung dieser Zahl, die bei v. Kreveld der sichtbaren Korngröße gleichgesetzt wird und bei Keck der unteren Grenzvergrößerung umgekehrt proportional sein soll, dürfte sich aber kaum rechtfertigen lassen. Die Zahl der Schwingungen bzw. Nullpunktsdurchgänge hängt nämlich in der Hauptsache von der Spaltbreite und der Übersetzung am Registrierphotometer ab, sie ist etwa von der Größenordnung Spaltbreite × Übersetzung. Die mittlere Schwankung $\sigma\left(\frac{\Delta T}{T}\right)$ ist dagegen von den geometrischen

1) v. Kreveld, Phot. Journ. Dez. 1934; Kinotechnik **7**, 27, 1935.

Bedingungen gänzlich unabhängig, natürlich muß der Abstand zweier Meßpunkte auf der Registrierkurve, die zur Ableitung von σ benutzt werden, mindestens so groß sein wie das Produkt Spaltweite × Übersetzung, damit die einzelnen Meßpunkte voneinander unabhängig sind. Aus diesem Grund erscheint auch die Bildung der durchschnittlichen Schwankung durch Ausplanimetrieren der Fläche zwischen Registrierkurve und Mittelwertskurve weniger gut als die Berechnung der mittleren Schwankung

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{1}^{k} \left(\frac{a_i - \bar{a}}{\bar{a}}\right)^2}$$

aus k unabhängigen Einzelwerten.

Zur Prüfung der Unabhängigkeit von σ von der Spaltform wurde mit einem Spalt 1 : 10 einmal in der Längsrichtung und einmal in der Querrichtung registriert. Die Ausmessung ergab für beide Kurven innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche mittlere Schwankung, dagegen war die Zahl der Schnittpunkte mit der Mittellinie im zweiten Fall annähernd 10mal größer als im ersten.

Wenn auch die Ermittlung der Negativkörnigkeit aus der Schwankungsgröße mit Hilfe des Registrierphotometers sehr zuverlässige Resultate ergibt, so ist dies Verfahren doch zu umständlich, um für laufende Prüfungen, z. B. Erprobungen von Feinkornentwicklern usw., angewandt zu werden. Erstrebenswert ist zweifellos ein Verfahren, bei dem nach Einlegen der zu untersuchenden Probe in ein geeignetes Meßinstrument die Körnigkeit unmittelbar an einer Skala abgelesen werden kann. Dieses Ideal läßt sich nahezu verwirklichen durch folgende Anordnung: Das die bewegte Probe durchsetzende Lichtbündel fällt auf eine Photozelle, die in der üblichen Weise an einen mehrstufigen Verstärker für Tonfrequenz angekoppelt ist, der die von den Dichteschwankungen hervorgerufene Wechselspannung so weit verstärkt, daß sie am Ausgang des Verstärkers nach Gleichrichtung mit einem Zeigerinstrument gemessen werden kann. Auf diese Weise erhält man zwar noch nicht das $\sigma\left(\frac{\Delta T}{T}\right)$, sondern die absolute Transparenzschwankung, so daß noch eine Transparenzmessung der Probe nötig ist, um die Körnigkeit zu finden. Dieser kleine Nachteil läßt sich noch dadurch umgehen, daß man unter Verwendung von Regelröhren im Verstärker die am Photozellenwiderstand liegende Gleichspannung, die der mittleren Transparenz proportional ist, zur Steuerung des Verstärkungsgrades benutzt. Die Bewegung des Lichtspaltes über die Probe erfolgt zweckmäßig in einer Zickzackkurve oder Spiralkurve, damit man mit kleinen Flächen auskommt: die Geschwindigkeit u ist so zu wählen, daß die auftretende Grundfrequenz $\nu_0 = u/b$ (b Spaltbreite) bereits im frequenzunabhängigen Teil der Verstärkungskurve, also normalerweise bei etwa 100 Hz liegt. Das bedeutet bei Spaltweiten von 10–20 μ Geschwindigkeiten von 1–2 mm/sec, also Weglängen von einigen Zentimeter für die Dauer der Messung. Das Meßverfahren läßt sich auch als Nullmethode ausbilden: Wie Formel (12) zeigt, ist die Schwankung nur von dem Verhältnis Korndurchmesser zu Meßfelddurchmesser abhängig; bei Verwendung eines kreisförmigen Lichtbündels läßt sich also durch Einstellung des Kreisdurchmessers erreichen, daß man immer die gleiche Wechselspannung bzw. Dichteschwankung erhält. Der Meßfelddurchmesser ist dann einfach der Körnigkeit proportional. Die Methode ist, genau wie die Registrierung, empfindlich gegen Kratzer und Unsauberkeiten auf der Schicht, die eine erhöhte „effektive" Körnigkeit vortäuschen können; es ist also sehr saubere Verarbeitung der Proben nötig. Über die praktische Ausführung eines solchen Körnigkeitsmessers soll an anderer Stelle berichtet werden.

In diesem Zusammenhang muß noch eine Arbeit von Narath erwähnt werden[1]), der das „Rauschen" gleichförmig geschwärzter Tonfilmstreifen untersuchte. Die von ihm gemessene „Rauschspannung" entspricht unserem $\sigma(\Delta T)$. Er findet ein Maximum des Rauschens bei einer Transparenz von etwa 0,6 für zwei Filmemulsionen mit mittleren Korndurchmessern von 2,9 und 0,8 μ. Die Beträge der Rauschspannung verhalten sich ungefähr wie 3 zu 2, die Streuung der Einzelmessungen ist namentlich für den feinkörnigen Film sehr hoch. Die von Narath vertretene Hypothese, daß die Rauschspannung außer der Korngröße noch der Steilheit der Transparenz-Expositionskurve proportional ist, erscheint für gleichförmig belichtete Schichten recht fraglich, wenn sie auch für Kopien gleichförmig belichteter Schichten zutreffend sein wird. Nach unserer Formel (14) sollte die Transparenzabhängigkeit von $\sigma(T) \sim T\sqrt{-\log T}$ sein; diese Funktion hat ein Maximum für $T = 0{,}64$ in guter Übereinstimmung mit dem Befund von Narath. Die aus Gleichung (14) weiter folgende Proportionalität der Transparenzschwankung und der Korngröße, die auch bei uns und in den Messungen von Keck nachgewiesen ist, kommt bei Narath nicht heraus.

[1]) Narath, Kinotechnik **17**, 387, 1935.

doch sind seine beiden Kurven wohl zu wenig, um die Frage zu entscheiden.

Zusammenfassung: Die durch die Kornstruktur photographischer Negativschichten bedingten Dichteschwankungen wurden theoretisch untersucht und mit den Erfahrungen am Registrierphotometer verglichen. Die Kontrastabhängigkeit des visuellen Auflösungsvermögens führt im Zusammenhang mit den Dichteschwankungen zu einer neuen Vorstellung über die Vergrößerungsfähigkeit von Negativen. Damit ergibt sich ein einfaches Verfahren zur Messung der „Körnigkeit" von Negativen.

Jena, Universitäts-Sternwarte, März 1937.

(Eingegangen 1. April 1937.)

Dipolmoment und Ramaneffekt von Molekülen mit frei drehbaren Gruppen. II.

Von San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Masaji Kubo.

In Fortführung unserer Untersuchungen (1) über die innermolekulare Rotation berichten wir im folgenden über die Molekülstruktur einiger Methan- und Äthanderivate auf Grund ihrer Ramanspektren und Dipolmomente. Die von uns beobachteten Ramanspektren der Halogenderivate von Äthan sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Der Elektronenzustand der einfachen *C-C*-Bindung ist axialsymmetrisch, trotzdem sind nicht alle innermolekularen Rotationszustände um die *C-C*-Achse gleich wahrscheinlich, da die Wechselwirkung zwischen den drehbaren Gruppen nicht zu vernachlässigen ist[1]). Sogar im Äthan CH_3–CH_3 ist die Wechselwirkung zwischen den *H*-Atomen nicht vernachlässigbar; die Energiedifferenz ΔU zwischen Cis- und Transstellung beträgt nach Eyring (2) 350 cal/Mol (offenbar gibt es je drei äquivalente Cis- und Transstellungen). In Übereinstimmung mit dieser Abschätzung finden Eucken und Weigert (3) aus dem Verlauf der spezifischen Wärme bei ganz tiefer Temperatur für die genannte Potentialdifferenz 315 cal/Mol. Somit rotieren schon bei Zimmertemperatur bei einer beträchtlichen Zahl der Moleküle die CH_3-Gruppen mit einer Energie $E > \Delta U$ gegeneinander.

Auf dieselbe Weise wird das innermolekulare Potential des Hexachloräthans CCl_3–CCl_3 vom Azimut abhängen, aber es ist ohne weiteres klar, daß die Energiedifferenz ΔU zwischen den beiden extremen Lagen viel größer wird. Infolgedessen sind bei Zimmertemperatur fast alle Moleküle in der Transstellung; wegen der hohen Symmetrie der entsprechenden Molekülform sind nur wenige Normalschwingungen im Ramaneffekt erlaubt, was in Übereinstimmung mit unserer Beobachtung steht.

Bei den Disubstitutionsprodukten stellt die Translage (für die zwei Halogenatome) die stabilste Lage in der innermolekularen Rotation dar, wie von vielen Seiten bestätigt wurde (1), (4), (5), (6), (7), (8), (13), (14). Wir haben ferner gezeigt, wie die Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der Translage sich mit der Temperatur und mit dem Lösungsmittel ändert; dabei benutzten wir die Tatsache (1), daß das Intensitätsverhältnis $I(\omega_1)/I(\omega_2)$ der beiden starken Ramanlinien ω_1 und ω_2 [$\omega_1 = 652$, $\omega_2 = 753$ für $C_2H_4Cl_2$, $\omega_1 = 552$, $\omega_2 = 660$ für

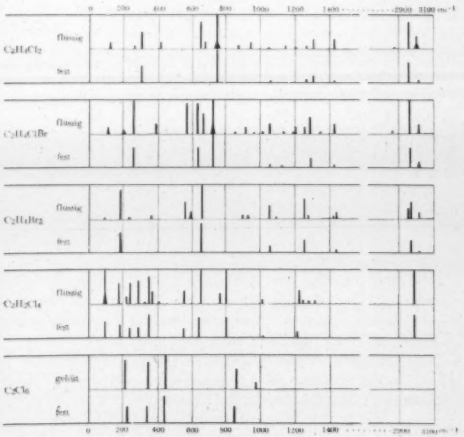

Fig. 1. Ramanspektren der Äthanderivate.

[1]) Als Kräfte, die für die Behinderung dieser Rotation verantwortlich sind, kommen Resonanzabstoßung, Dipolabstoßung und Dispersionsanziehung in Frage.

$C_2H_4Br_2$ und $\omega_1 = 567$ und 666, $\omega_2 = 725$ für C_2H_4ClBr mit zunehmender Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der Translage zunimmt. Da, wie aus Fig. 1 ersichtlich, die Linie ω_1 im festen Zustand verschwindet, kann man vermuten, daß fast alle Moleküle im festen Zustand sich in der Translage befinden. Dann sind alle im festen Zustand beobachteten Ramanlinien den zum Symmetriezentrum symmetrischen Normalschwingungen zuzuordnen. In der Tat konnten wir durch die Berechnung am Viermassen-Modell X–(CH_2)–(CH_2)–Y zeigen (8), (9), daß alle Ramanlinien im Niederfrequenzbereich den zum Symmetriezentrum symmetrischen Kettenfrequenzen zugeordnet werden können. Die nur im flüssigen Zustand erscheinenden Linien kann man einerseits den antisymmetrischen Schwingungen der stabilen Molekülform zuordnen, die wegen der innermolekularen Verdrillungsschwingung um die Translage aktiv werden; dabei werden die Linien nicht merklich breit, da die Eigenfrequenz des Moleküls in der Nähe der Translage nicht stark variiert.

Andererseits kann man solche Linien den Normalschwingungen des Rotationsisomers zuschreiben, wenn es bei der innermolekularen Rotation ein zweites Potentialminimum gibt, das von der Translage weit entfernt ist. Daß wir für Chlorbromäthan $ClCH_2 \cdot CH_2Br$ auch das Verschwinden einiger Ramanlinien niedrigerer Frequenz beim Übergang vom flüssigen nach dem festen Zustand beobachtet haben, macht die Existenz des zweiten Minimums wahrscheinlich, da die Auswahlregel alle Kettenfrequenzen dieses Moleküls im Ramaneffekt erlaubt. Um dies jedoch zu beweisen, müssen wir noch feststellen, daß keine Wasserstoffschwingung im obigen Frequenzbereich auftritt. Als die wahrscheinliche Lage für das zweite Minimum (1), wenn es überhaupt ein solches gibt, wird man eine Stellung, in der die Halogenatome um etwa 120° von der Transstellung aus gerechnet gegeneinander verdreht sind, erwarten. Die Cisstellung, die von einigen Autoren als stabile Lage angesehen wurde, kommt nicht in Frage, da sich die beiden Halogenatome in dieser Stellung dicht nebeneinander befinden. Zum Beispiel beträgt im Strukturmodell von $C_2H_4Cl_2$ [mit C–$C = 1{,}54$ Å, C–$Cl = 1{,}8$ Å und einem Valenzwinkel am C-Atom von 110°] der Abstand der beiden Cl-Atome in der Cisstellung nur 2,8 Å; deshalb stoßen sich die beiden Cl-Atome infolge der sterischen Behinderung stark ab. Vielmehr sollte man die Cisstellung als Potentialmaximum ansehen.

Zweifellos existiert ein Potentialminimum außer der Translage beim Tetrasubstitutionsprodukte X_2HC–CHX_2, wie ohne weiteres aus unseren Dipolmessungen folgt. Die Komponente des Gruppenmomentes von CHX_2 senkrecht zur C–C-Achse ist kleiner als diejenige von CH_2X und die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den beiden drehbaren Molekülhälften ist viel größer bei $C_2H_2X_4$ als bei $C_2H_4X_2$. Man erwartet daher, daß unter der gleichen Bedingung das Dipolmoment des Tetrasubstitutionsproduktes viel kleiner als das des Disubstitutionsproduktes ausfällt, wenn es nur ein einziges Potentialminimum in der Transstellung gibt.

Entgegen dieser Erwartung haben wir die Werte der Tabelle I gefunden.

Tabelle I.

Dipolmomente von Äthanderivaten in Hexan ($t = 25°$ C).

$C_2H_4Cl_2$	1,36 D
$C_2H_2Cl_4$	1,44 D
C_2Cl_6	0
$C_2H_4Br_2$	0,91 D
$C_2H_2Br_4$	1,31 D [1])

Das ist nur dadurch zu erklären, daß es beim Tetrasubstitutionsprodukt eine oder mehrere stabile Molekülformen mit endlichem Moment gibt. Das Faktum, daß die Änderung des Dipolmomentes beim Übergang von $C_2H_2Cl_4$ nach $C_2H_2Br_4$ viel kleiner als die beim Übergang von $C_2H_4Cl_2$ nach $C_2H_4Br_2$ ausfällt, beweist in derselben Weise das Vorhandensein der genannten Molekülform. Aus ihrer Dipolmessung an dampfförmigem $C_2H_2Cl_4$ schließen Smyth und McAlpine (11), daß ein solches Potentialminimum dem Verdrehungswinkel von etwa 120° aus der Translage entspricht, d. h. jenen zwei gleichwertigen räumlichen Lagen, bei denen die Projektion einer C–X-Linie auf die Ebene senkrecht zur C–C-Achse sich ungefähr in der Mitte derjenigen der beiden C–X-Linien der anderen Hälfte des Moleküls befindet. Die Existenz einer solchen stabilen Molekülform ist aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich; unser Meßergebnis steht auch damit qualitativ in Übereinstimmung. Es fragt sich nun, wie sich der Energieinhalt dieser Molekülform zu dem der Transform verhält, die auch als stabile Konfiguration zu betrachten ist, wenn die Kohlenstoffvalenz nicht sehr verschieden von dem Tetraederwinkel ist.

Bei den Disubstitutionsprodukten spielt selbst, wenn es mehrere Potentialminima im innermolekularen Rotationszustand gebe, das

[1]) Einzelheiten der Messungen werden demnächst in „Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo" publiziert.

Transminimum die Hauptrolle. Bei den Tetrasubstitutionsprodukten kann man aber nicht die analogen Verhältnisse erwarten, wenigstens kann man beim kristallinischen Tetrachloräthan dem Transminimum kein so großes Gewicht beilegen. Daraus, daß die Änderung des Ramanspektrums beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand nicht wesentlich ist (s. Fig. 1) (10), geht unmittelbar hervor, daß der mittlere innermolekulare Zustand des krystallinischen Tetrachloräthans noch ziemlich von der Translage abweicht, bei der wegen der hohen Symmetrie der zugehörigen Molekülform viele Normalschwingungen im Ramaneffekt verboten sind.

Die Momentwerte von Tetrasubstitutionsprodukten hängen stark vom Lösungsmittel ab, obwohl diese von der Temperatur fast unabhängig sind. Die in Tabelle I wiedergegebenen Werte ändern sich in 1,71 D ($C_2H_2Cl_4$)[c] bei Benzollösung und in 1,97 D ($C_2H_2Cl_4$), 1,68 D ($C_2H_4Br_2$) bei Ätherlösung. Dagegen haben wir fast keine Änderung sowohl für die Linienanzahl als auch für die Intensität des Ramanspektrums beim Übergang von der reinen Flüssigkeit zu den Lösungen (Hexan, Benzol und Äther als Lösungsmittel) gefunden. Daraus ist zu folgern, daß man die Lösungsmittelabhängigkeit des Momentes nicht der Änderung in der Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Minima zuschreiben kann. (Außerdem müßte man eine große Änderung in der Verteilung annehmen, um die gefundenen Werte des Momentes zu erklären.) Wenn man also den Tatbestand in Zusammenhang mit der innermolekularen Rotation bringen will, so muß man z. B. eine Verschiebung der Potentialminima im Molekülfeld des Lösungsmittels annehmen. (Es ist wohl möglich, daß die Lage des Minimums sich durch die Solvatation nach der Cislage verschiebt und damit eine Vergrößerung des Momentes zur Folge hat.)

Im obigen haben wir uns mit der innermolekularen Rotation um eine einzige Achse beschäftigt. Das Molekül $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (Dimethoxymethan) hat aber zwei solcher Achsen und seine innermolekulare Konfiguration wird erst durch die Angabe von zwei Parametern eindeutig bestimmt. Als solche wählen wir die beiden Größen φ und ψ, welche die Verdrehungswinkel aus der Zickzacklage (Lage I in Fig. 2) bedeuten und deren positive Richtung

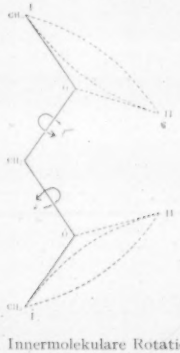

Fig. 2. Innermolekulare Rotation von Dimethoxymethan.

um die korrespondierende $C \to O$-Achse wie in der rechtsdrehenden Schraube definiert wird. Unter der Annahme der Tetraederwinkel Θ für Kohlenstoff- sowie für Sauerstoffatome und unter Vernachlässigung des C–H-Bindungsmomentes wird das Molekülmoment berechnet zu:

$$\left.\begin{aligned} m^2 &= m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 , \\ m_x &= m_0 \sin\Theta(-\sin\varphi + \sin\psi) , \\ m_y &= m_0\left[\sin\Theta(\cos\varphi + \cos\psi)\sin\frac{\Theta}{2} + 2(1+\cos\Theta)\cos\frac{\Theta}{2}\right] , \\ m_z &= m_0 \sin\Theta(-\cos\varphi + \cos\psi)\cos\frac{\Theta}{2} , \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo m_0 das C–O-Bindungsmoment bedeutet, welches aus dem Moment des Dimethyläthers (1,30 D) zu 1,13 D berechnet wird.

Aus dem von uns gemessenen Moment (12) des dampfförmigen Dimethoxymethans (vgl. Tabelle II) schließen wir, daß das Molekül in diesem Temperaturbereich eine behinderte (d. h. nicht völlig freie) innermolekulare Rotation ausführt. Welche Konfiguration können wir nun als die stabile Molekülform betrachten? Die ebene Fünfeckkonfiguration (Lage II in Fig. 2, d. h. $\varphi = \psi = 180°$) ist wegen der extremen Näherung der beiden Methylgruppen sterisch unmöglich. Ebenso wird die ebene Zickzack-

konfiguration ($\varphi = \psi = 0°$) durch die Temperaturabhängigkeit des Momentes ausgeschlossen. Denn, falls das Molekül eine pendelnde Rotation um diese Lage des maximalen Momentes ausführte, würden wir einen ganz anderen Temperatureffekt beobachten (d. h. Verminderung des Momentes mit zunehmender Wärmebewegung, also mit steigender Temperatur).

Die stabile Konfiguration muß einen minimalen Wert des Momentes haben, welcher kleiner als der kleinste beobachtete ist. In einem Diagramm, das den durch die Gleichungen (1) berechneten Wert des Momentes als Funktion von φ und ψ wiedergibt, findet man sogleich zwei Lagen (φ und ψ annähernd $= 120°$ oder $-120°$), in denen die obige Bedingung erfüllt wird. Sterisch ist es auch leicht einzusehen, daß die entsprechende Konfiguration eine stabile Form darstellt. Das Molekül von Dimethoxymethan führt also eine innermolekulare Rotationsschwingung um eine stabile Lage aus, bei der die beiden Methylgruppen auf entgegengesetzten Seiten der $O-C-O$-Ebene liegen.

Tabelle II.

Dipolmomente von Dimethoxymethan und seinen Homologen im dampfförmigen Zustand.

Dimethoxymethan		Diäthoxymethan		1,1-Diäthoxyäthan	
$P_E + P_A = 20{,}1$		$P_E + P_A = 29{,}7$		$P_E + P_A = 34{,}8$	
t (° C)	m (D)	t (° C)	m (D)	t (° C)	m (D)
34,2	0,74	55,5	1,22	55,3	1,07
55,6	0,81	79,0	1,24	79,0	1,08
79,2	0,84	135,5	1,26	137,1	1,08
109,5	0,92	202,5	1,26	203,1	1,21
134,0	0,97				
198,7	1,13				

Wir haben unsere Dipolmessungen auch auf die homologen Substanzen, Diäthoxymethan $C_2H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_4$ und 1,1-Diäthoxyäthan $(C_2H_4O)_2CHCH_3$, ausgedehnt und ein analoges Resultat bekommen. Daraus schließen wir, daß der innermolekulare Zustand dieser Substanzen dem des Dimethoxymethans ähnlich ist, was man von vornherein nach ihren chemischen Konstitutionen erwarten kann.

Für Diäthylkarbonat $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, bei dem man nach der chemischen Formel ein analoges Verhalten des innermolekularen Zustandes erwarten würde, haben wir ein temperaturunabhängiges Moment 1,06 D (80°–204° C) gefunden. Da die völlig freie Rotation auch hier aus sterischen Gründen ausgeschlossen ist, muß man unsere Beobachtung durch die Fixierung des Rotationszustandes erklären. Dabei ist zu beachten, daß wahrscheinlich die quantenmechanische Resonanz (15) zwischen einfacher und Doppelbindung für diese Fixierung verantwortlich ist, da die Wechselwirkung zwischen den drehbaren Gruppen allein dafür nicht ausreicht.

Wir danken Herrn Prof M. Katayama für seine Ratschläge zu dieser Arbeit; ferner danken wir dem „Nippon-Gakujutsushinkokai" und dem „Hattori-Hokokai", die die zur Durchführung notwendigen Mittel zur Verfügung gestellt haben.

Literaturverzeichnis.

1) Mizushima, Morino u. Higasi, Physik. Zeitschr. **35**, 905, 1934; Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo **25**, 159, 1934.
2) Eyring, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3191, 1932.
3) Eucken u. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **23**, 265, 1933.
4) Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.
5) Smyth, Dornte u. Wilson, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 4242, 1931.
6) Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **33**, 605, 1932.
7) Sachße, Physik. Zeitschr. **36**, 357, 1935.
8) Mizushima, Morino u. Noziri, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo **29**, 63, 1936.
9) Mizushima u. Morino, ebenda **26**, 1, 1934; **29**, 188, 1936.
10) Mizushima, Morino u. Kozima, ebenda **29**, 111, 1936.
11) Smyth u. McAlpine, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 979, 1935.
12) Kubo, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo **29**, 179, 1936.
13) Zahn, Phys. Rev. **38**, 521, 1931; **40**, 291, 1932.
14) Greene u. Williams, Phys. Rev. **42**, 119, 1932.
15) Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 2705, 1935.

Tokio, Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät, Kaiserliche Universität.

(Eingegangen 24. März 1937.)

Nachweis der Abbildungsfehler von Elektronenlinsen nach der Fadenstrahlmethode.

Von Eberhard Gundert.

Inhalt: Die photographische Aufnahme eines nacheinander in verschiedene Zonen einer Elektronenlinse gelenkten Fadenstrahls erlaubt die Beobachtung des Strahlverlaufs und der Abbildungsfehler. Der Strahlverlauf in verschiedenen, insbesondere elektrostatischen Linsen wird gezeigt und seine Abweichung gegenüber der Bahn eines Elektrons im Hochvakuum diskutiert.

Die Methode, die Linseneigenschaften durch Sichtbarmachen einzelner Strahlen zu untersuchen, wird in der Lichtoptik vielfach angewandt. Es werden dünne, von einem Punkt der Gegenstandsebene ausgehende Lichtbündel

in verschiedener Achsentfernung durch die Linse geschickt und ihr Verlauf durch Einblasen von Rauch sichtbar gemacht. Fig. 1 zeigt den nach

Fig. 1. Öffnungsfehler einer Glaslinse.

dieser Methode sichtbar gemachten Öffnungsfehler einer einfachen Glaslinse: Die Randstrahlen schneiden die Achse in geringerer Entfernung von der Linse als die achsnahen Strahlen. Ebenso lassen sich auch die Abbildungsfehler schief einfallender Strahlenbündel darstellen.

Auch in der Elektronenoptik erscheint die Untersuchung der Linseneigenschaften durch Ermittlung des Verlaufs einzelner Elektronenbahnen vorteilhaft, und man ist zumindest für die Ermittlung der Abbildungsfehler um so mehr auf diese Methode angewiesen (neben der direkten Abbildung punktförmiger und ausgedehnter Objekte), als deren rechnerische Ermittlung heute noch sehr umständlich und meistens auch nur mit beschränkter Genauigkeit möglich ist. Die Brennweite und die Lage der Hauptebenen kann dabei ohne Schwierigkeit aus den Elektronenbahnen entnommen werden. Bisher war es üblich, die Elektronenbahnen durch graphische Konstruktionen nach dem elektronenoptischen Brechungsgesetz in dem im elektrolytischen Trog aufgenommenen Feldbild zu bestimmen[1]). Zur Kontrolle sowie unter Umständen zur Vereinfachung dieser Methode wurde eine experimentelle Aufnahme des Strahlverlaufs vorgeschlagen[2]). Man könnte dabei auch hier wie in der Lichtoptik an die Ausblendung dünner Elektronenbündel im Hochvakuum denken, deren Verlauf dann durch Netze und Leuchtschirme sichtbar gemacht werden müßte. Andererseits kann man bekanntlich einen sehr dünnen leuchtenden Elektronenstrahl („Fadenstrahl") unter geeigneten Bedingungen durch Einlassen eines Gases in das Entladungsrohr erzeugen und damit die Elektronenbahn sichtbar machen[3]). In der vorliegenden Arbeit wurde wegen der größeren experimentellen Einfachheit und wegen der Möglichkeit, den gesamten Strahlverlauf (auch innerhalb der Linse) zu bestimmen, der letztere Weg beschritten.

1. Versuchsanordnung.

Fig. 2 zeigt die verwendete Versuchsröhre. Sie war in Richtung des Erdfeldes aufgestellt, um dessen Einfluß auf die verhältnismäßig langsamen Elektronen auszuschließen. Unten befinden sich die Kathode und die Anode. Darüber ist die Röhre mit 2 Zylindern aus Kupfernetz ausgekleidet. Der erste derselben ist mit der Anode verbunden, der zweite kann auf ein anderes Potential gebracht werden, so daß sich zwischen den beiden Zylindern ein elektrostatisches Linsenfeld ausbildet. An den Enden der Zylinder konnten in der in Fig. 2 rechts oben

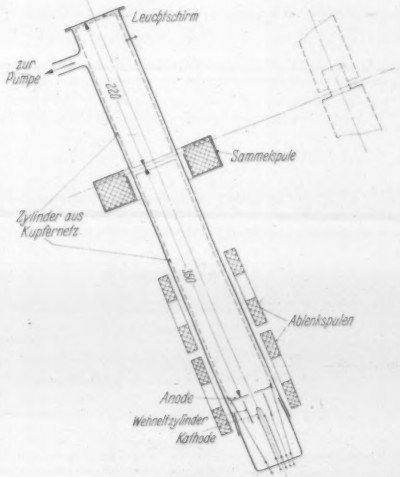

Fig. 2. Versuchsanordnung.

dargestellten Weise verschiedene Elektroden, wie Lochscheiben und Zylinder mit kleinerem Durchmesser, angebracht und dadurch verschiedene Linsenfelder hergestellt werden. Zur Untersuchung magnetischer Linsen wurden beide Zylinder auf dasselbe Potential gebracht und die Linsenspule über die Röhre geschoben. Die

[1]) Über diese Methodik vgl. Knoll, Zeitschr. techn. Phys. **15**, 586, 1934.

[2]) Diels u. Knoll, Zeitschr. techn. Phys. **16**, 617, 1935.

[3]) Westphal, Verh. dtsch. physik. Ges. **14**, 223, 1912. Brüche u. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, S. 143 ff. Ende, Physik. Zeitschr. **32**, 942, 1931. Engel, Zeitschr. Phys. **79**, 231, 1932. Derartige Fadenstrahlen wurden auch von Brüche u. Johannson zur Demonstration der Elektronenbrechung in einem Kondensatorfeld benutzt (Naturwiss. **20**, 353, 1932).

Anode war nur mit einer Bohrung versehen, da nur ein Fadenstrahl verwendet wurde. Dieser konnte mit Hilfe von Ablenkspulen in eine beliebige Anfangsrichtung gelenkt werden. Die nacheinander unter verschiedenem Winkel in die Linse eintretenden Strahlen wurden dann auf dieselbe Platte photographiert. Um auf diese Weise ein von einem Achspunkt ausgehendes Strahlenbüschel zu erzeugen, war nur ein Spulenpaar erforderlich, das den ursprünglich in

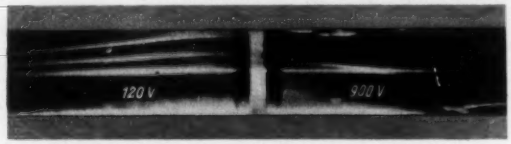

Fig. 3. Strahlverlauf in einer elektrostatischen Linse.

der Achse verlaufenden Strahl ablenkt. Mit Hilfe eines zweiten Spulenpaares können auch achsparallel einfallende und von einem Punkt außerhalb der Achse ausgehende Strahlenbüschel erzeugt werden, doch wurde hier vorwiegend die Abbildung eines Achspunktes, d. h. also der Öffnungsfehler (sphärische Aberration) untersucht.

Fig. 3 zeigt den nach dieser Methode aufgenommenen Strahlverlauf in einer elektrostatischen Linse. Die Elektronen treten hier wie in den folgenden Figuren von links nach rechts durch die Linse. In den folgenden Figuren wurde der photographierte Strahlverlauf der leichteren Wiedergabe wegen auf Papier durchgezeichnet.

2. Magnetische Linsen.

Fig. 4 zeigt den Strahlverlauf in einer magnetischen Linse bei konstanter Einfallsrichtung des Strahls und verschiedenen Stromstärken in der Linsenspule (Zahlenangabe in mA). Der Strahlverlauf ist in der magnetischen Linse bekanntlich nicht eben und muß daher in zwei Projektionen aufgenommen werden. Aus den beiden Aufnahmen ist die Projektion in Richtung der Achse konstruiert. Der Strahl geht von der Achse aus und verläuft zunächst gradlinig. Innerhalb der Linse wird er verschieden stark abgelenkt und verläuft dann wieder geradlinig. Man sieht, daß der Strahl bei allen Stromstärken die Achse wieder schneidet, wobei aber die Entfernung dieses Schnittpunktes von der Linse mit zunehmender Stromstärke abnimmt, wie es die Theorie fordert[1]).

In Fig. 5 ist die Strahlvereinigung eines von einem Achspunkte ausgehenden Büschels wiedergegeben. Hinter der Linse (rechts) verlaufen die Strahlen in der Bildebene, während sie vor der Linse (links) in einer zur Bildebene etwas

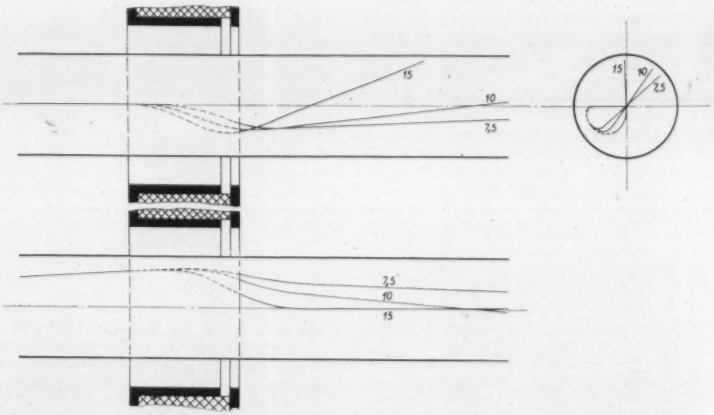

Fig. 4. Strahlverlauf in einer magnetischen Linse bei verschiedenen Spulenströmen.

[1]) Busch, Ann. Phys. **81**, 974, 1926.

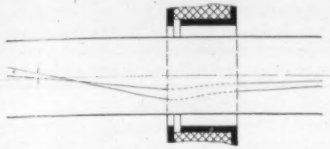

Fig. 5. Öffnungsfehler einer magnetischen Linse.

verdrehten Meridianebene verlaufen. Der Öffnungsfehler ist gut zu erkennen: Der achsferne Strahl schneidet die Achse in geringerer Entfernung von der Linse als der achsnahe.

3. „Raumladungsfehler" bei elektrostatischen Linsen.

Im weiteren wurden nur elektrostatische Linsen untersucht. Bei der elektrostatischen Ablenkung eines Fadenstrahls ist eine als „Nullpunktsanomalie" aus den Arbeiten mit gasgefüllten Braunschen Röhren bekannte Erscheinung zu beachten[1]). Ein gaskonzentrierter Elektronenstrahl wird nämlich zwischen zwei Ablenkplatten im Gebiet kleinerer Feldstärken weniger abgelenkt als ein Elektronenstrahl im Hochvakuum und erst bei höheren Feldstärken (etwa von 10 Volt/cm an) verschwindet dieser Unterschied. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß die im Fadenstrahl vorhandenen positiven Ionen in Richtung der Feldstärke abwandern und eine einseitige Raumladung bilden, welche die Feldstärke in der Umgebung des Fadenstrahls schwächt. Ebenso muß bei der beschriebenen Versuchsanordnung eine Abweichung des beobachteten Verlaufs des Fadenstrahls von der Elektronenbahn im Hochvakuum auftreten.

Zur Abschätzung dieser Abweichung wurde die prozentuale Änderung der Feldstärke unter dem Einfluß der Raumladung auf Grund der Poissonschen Differentialgleichung berechnet für ein ebenes Kondensatorfeld, in dessen Mittelebene Ladungsträger entstehen. Sie ergibt sich umgekehrt proportional zum Quadrat der Feldstärke. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen über die Nullpunktsanomalie gut überein, so daß es auf den Fadenstrahl übertragen werden kann. Nimmt man nun an, daß die geometrische Änderung des Strahlverlaufs der Änderung der Feldstärke proportional ist, so kann die Größe dieses „Raumladungsfehlers" experimentell kontrolliert werden. In Fig. 6 ist der beobachtete Strahlverlauf in einer Rohrlinse bei konstantem Einfallswinkel und konstantem Verhältnis der Spannungen an den Zylindern wiedergegeben, wobei jedoch der Absolutwert der Spannungen verschieden war. Da die Elektronenbahn im Hochvakuum nur von dem Verhältnis der Spannungen abhängt, müßte der Strahlverlauf bei proportionaler Änderung der Spannungen unverändert bleiben. Tatsächlich

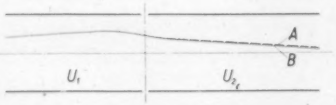

Fig. 6. Strahlverlauf in einer elektrostatischen Linse; für Strahl A: $U_1 = 100\ V$; $U_2 = 500\ V$; für Strahl B: $U_1 = 200\ V$; $U_2 = 1000\ V$.

wird aber der Strahl bei höheren Spannungen etwas stärker abgelenkt, da dann der Einfluß der Raumladung geringer ist. Nach der obigen Beziehung müßte nun der Raumladungsfehler bei

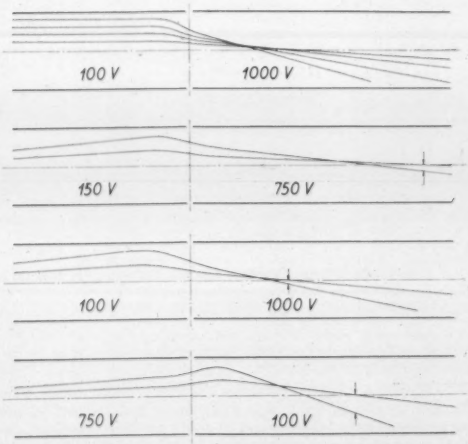

Fig. 7. Öffnungsfehler einer symmetrischen Rohrlinse.

einer Verdoppelung der Spannungen auf ein Viertel zurückgehen. Da sich aber der Strahlverlauf bei einer Erhöhung der Spannungen nur

[1]) Bedell u. Kuhn, Phys. Rev. **36**, 993, 1930. Heimann, Hochfrequenz u. Elektroakustik **40**, 127, 1932.

sehr wenig ändert, kann der Fehler bei höheren Spannungen nur klein sein, so daß er im folgenden vernachlässigt werden darf[1]).

4. Elektrostatische Linsen.

Fig. 7 zeigt den Strahlverlauf in einer symmetrischen Rohrlinse (Beschleunigungslinse), zu oberst bei achsparallelem Einfall der Strahlen. Die Schnittpunkte benachbarter Strahlen lassen die Kaustik erkennen. Darunter sind zwei von einem Achspunkte ausgehende Büschel bei verschiedenem Spannungsverhältnis an den Elektroden wiedergegeben. Der Öffnungsfehler erscheint bei höherem Spannungsverhältnis kleiner, offenbar, da dann das ungünstigste Gebiet der Linse in der Nähe des Spaltes zwischen den Zylindern besser umgangen wird. Hier steigt nämlich die radiale Feldstärke viel stärker an als proportional zum Achsabstand, wie sich aus dem Potentialverlauf in der Linse ergibt. Unten ist der Strahlverlauf in einer als Verzögerungslinse wirkenden symmetrischen Rohrlinse gezeigt. Auch hier ergibt sich ein starker Öffnungsfehler.

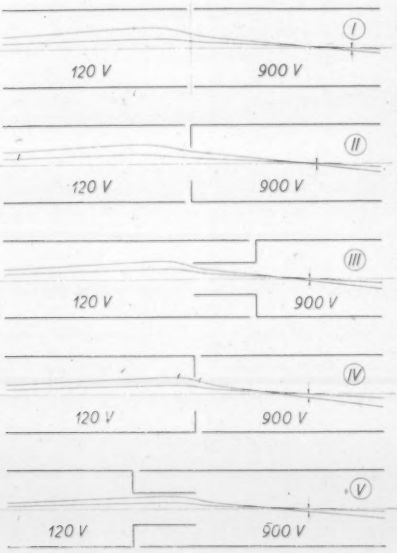

Fig. 8. Öffnungsfehler bei verschiedenen Linsenformen.

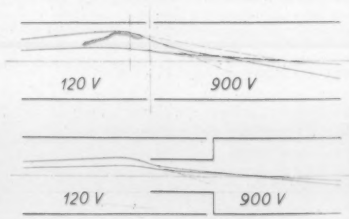

Fig. 9. Korrektur des Öffnungsfehlers durch das Zerstreuungsfeld.

Fig. 8 zeigt den Strahlverlauf in einer symmetrischen Rohrlinse, einer Lochscheibe und einer unsymmetrischen Rohrlinse. In der symmetrischen Rohrlinse (I) verläuft der äußerste Strahl nur im sammelnden Feldteil nahe am Rande. Im zerstreuenden Feldteil kann dagegen die erhöhte Brechung in Randnähe nicht genügend zur Wirkung kommen und den zu stark zur Achse gelenkten Randstrahl nicht genügend zurückbrechen, so daß ein starker Öffnungsfehler entsteht. Die Linsenformen II und III sind daher so gewählt, daß der Durchmesser der zweiten Elektrode verkleinert ist und die Strahlen auch im zerstreuenden Feldteil in Randnähe kommen. Der Öffnungsfehler wird tatsächlich bei beiden Anordnungen geringer. Bei Vertauschung der Elektroden (IV und V) ergibt sich zumindest bei der gewählten Brennweite und Gegenstandsweite ein größerer Öffnungsfehler trotz der kleineren Apertur bei dieser Anordnung.

Daß die Verkleinerung des Öffnungsfehlers bei der unsymmetrischen Rohrlinse tatsächlich auf die korrigierende Wirkung des zerstreuenden Feldteils zurückzuführen ist, zeigt Fig. 9. Oben ist die Entstehung des Öffnungsfehlers in der symmetrischen Rohrlinse gezeigt. Die Tangenten an die Elektronenbahnen in einer Ebene kurz vor der Symmetrieebene schneiden sich noch auf der Achse, während die Schnittpunkte der Tangenten in der Symmetrieebene mit der Achse schon stark voneinander abweichen. Der Öffnungsfehler entsteht also vorwiegend in dem Gebiet in der Nähe des Spaltes, in dem, wie erwähnt, die radiale Feldstärke nach dem Rande zu besonders stark ansteigt. In der unsymmetrischen Rohrlinse (unten) wird der Randstrahl zunächst auch zu stark abgelenkt, wie die Tangenten zeigen, doch wird er hier auch wieder stärker zurückgebrochen, so daß der Öffnungsfehler kleiner wird.

[1]) Eine genauere experimentelle Prüfung dieses Fehlers am Verlauf des Fadenstrahls in einem ebenen Kondensatorfeld ist geplant.

5. Zusammenfassung.

Durch Verwendung gaskonzentrierter Fadenstrahlen lassen sich einzelne Elektronenbahnen in einer Elektronenlinse sichtbar machen. Bei elektrostatischen Linsen tritt hierbei infolge der Raumladungen eine gewisse Abweichung des beobachteten Strahlverlaufs von der Elektronenbahn im Hochvakuum auf, doch ist diese Abweichung bei Spannungen von einigen hundert Volt schon gering. Der aus den Elektronenbahnen sich ergebende Öffnungsfehler ist für alle untersuchten Linsen stets positiv, doch kann er durch geeignete Ausbildung des Linsenfeldes verringert werden.

Herrn Dr. Knoll danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Berlin-Charlottenburg, Technische Hochschule, Röhrenlaboratorium.

(Eingegangen 24. März 1937.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

Chemikertaschenbuch, 58. Aufl. Kl.-8°. XV und 1494 S. Mit 1 Tafel und zahlreichen Fig. und Tab. Berlin 1937. Julius Springer. Geb. RM 16.80.

Der früher in drei und später in zwei Bänden erschienene Chemikerkalender ist in diesem Jahre zum erstenmal unter Fortlassung des Kalendariums zu einem einzigen Bande vereinigt worden und hat den Namen Chemikertaschenbuch erhalten. Nach der Durchsicht des Bandes erscheint dieser Name kaum mehr gerechtfertigt, da ein weit mehr umfassendes Gebiet behandelt wird, als man heute gemeinhin unter Chemie versteht. Nicht nur der Chemiker, sondern vornehmlich auch der Physiker und Physikochemiker wird dieses Buch gern als Nachschlagewerk für Konstanten u. ä., aber auch zur ersten, und dabei trotzdem meistens recht eingehenden Orientierung über ein ihm weniger bekanntes Wissensgebiet benutzen. Von dem erstaunlich reichen Inhalt seien als Beispiel für die Vielseitigkeit nur einige Punkte herausgegriffen: Löslichkeiten und spezifische Gewichte, Siede- und Schmelzpunkte anorganischer und organischer Verbindungen, Aufbau der Materie (geschrieben 1936, jetzt vielfach geändert und dem neuesten Stand angepaßt), Tabellen über Dampfdrucke, Di-, elektrizitätskonstanten, latente Schmelzwärmen (in dieser Auflage neu), Magnetismus, Metallographie.

F. Rogowski.

S. Flügge und A. Krebs, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. 263 S. Mit 92 Abb. (Bd. 38 der „Wissenschaftl. Forschungsberichte".) Dresden u. Leipzig 1936. Th. Steinkopff. RM 16.—, geb. RM. 17.—.

Die von Liesegang herausgegebene Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte" will kurze Überblicke über die einzelnen Gebiete der Naturwissenschaften geben und namentlich die Fortschritte der letzten Jahrzehnte für einen über die engste Fachwelt hinausgehenden Leserkreis übersichtlich darstellen. Der vorliegende 38. Band behandelt das sehr interessante und umfangreiche Thema: „Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik".

Bei der großen Bedeutung dieses Gebietes ist es sehr zu begrüßen, daß das Werk von zwei Autoren, einem Theoretiker und einem Experimentalphysiker, geschrieben ist. So ist die Gefahr einer zu einseitigen Darstellung von vornherein stark eingeschränkt. Auch entspricht das dem historischen Werdegang der Wellenmechanik, bei dem experimentelle und theoretische Forschung ja stets eng verknüpft waren. Das Hauptziel der Verfasser ist es, ein in großen Zügen geschlossenes Bild von der Entwicklung und den Ergebnissen der Wellenmechanik zu geben. Der geringe Umfang des Werkes läßt es natürlich nicht zu, die einzelnen Teile vollständig zu behandeln, dafür werden aber die charakteristischen Probleme um so deutlicher hervorgehoben.

Die ersten drei Kapitel enthalten die allgemeinen Grundlagen, nämlich: Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften der Elementarteilchen, Dualismus Welle–Korpuskel, Rekapitulation der Elemente der Wellenmechanik. Dann beginnt das eigentliche Thema mit den Kapiteln über Atome und Moleküle (4 und 5). Hier sind die spektroskopischen Ergebnisse besonders eingehend behandelt. Das Kapitel 6 enthält die Stoßprobleme, also Durchgang von Materiewellen und Licht durch Materie. Im 7. Kapitel sind die Erscheinungen an der zusammenhängenden Materie sowie der ganze Komplex des Magnetismus dargestellt. Das letzte Kapitel enthält recht ausführlich die Physik und Chemie der Atomkerne. Als Anhang folgen Tafeln der Isotopen und der wichtigsten Konstanten.

Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse und ihrer theoretischen Deutung ist in den einzelnen Kapiteln sehr eindrucksvoll und klar. Natürlich ist das Werk nicht als Lehrbuch aufzufassen, sondern vielmehr als eine Übersicht über das ausgedehnte Gebiet der Forschung, welche die großen Zusammenhänge klar aufzeigt und das weitere eingehende Studium der einzelnen Zweige wesentlich erleichtert. Zu diesem Zweck findet man am Ende jedes Abschnitts eine Aufzählung der wichtigsten Originalarbeiten aus den betreffenden Gebieten.

Bei der ungeheuren Menge des zu behandelnden Stoffes sind begreiflicherweise nicht alle Kapitel gleich gut gelungen. So scheint z. B. die Behandlung der festen Körper doch etwas zu knapp zu

sein. Man vermißt dort das Problem der Röntgenabsorptionskanten, die doch die Existenz der Energiebänder direkt erkennen lassen. Andererseits sollte man bei der Erwähnung der Glühemission (S. 162, Z. 5) die Begründung, weshalb die Konstante A bei einigen Metallen gleich 60 und nicht 120 ist, viel vorsichtiger formulieren.

Im Abschnitt über Magnetismus fehlt ein Wort darüber, daß die experimentellen Werte der Suszeptibilität von K^+ und Cl^- nur indirekt erschlossen werden können. (Übrigens sind die Zahlen der Tabellen 32 und 33 für *He* und *A* wohl infolge von Druckfehlern nicht übereinstimmend.)

Beim Ramaneffekt ließe sich kurz erwähnen, daß man das qualitative Verhalten und die Auswahlregeln bereits klassisch verstehen kann, wie z. B. Placzek gezeigt hat. Diese Aufzählung von kleinen Wünschen soll jedoch den Wert des ganzen Werkes in keiner Weise schmälern. Die Mehrzahl der Abschnitte ist nur zu loben. Ganz besonders sei auf die klare Darstellung der Kernphysik verwiesen.

Man kann das Werk jedem empfehlen, der einen Einblick in die großen Leistungen der Wellenmechanik erhalten möchte. Im wesentlichen haben die Verfasser wohl ihr Ziel erreicht, ein Buch zu schreiben, welches „dem angehenden Theoretiker den soliden Grund und Boden der Theorie zeigt, als auch im Experimentalphysiker das unerläßliche Verständnis für die Theorie weckt". Besonders anregend wird man auch die zahlreichen Hinweise auf noch ungelöste Probleme finden.

B. Mrowka.

C. Hoffmeister, Die Meteore, ihre kosmischen und irdischen Beziehungen. 154 S. mit 25 Abb. Leipzig 1937. Akademische Verlagsgesellschaft. Brosch. RM 8.40, geb. RM 9.60.

Das Hoffmeistersche Buch behandelt, entsprechend seinem Untertitel, die Erscheinungen der Meteore nach der astronomischen wie geophysikalischen Seite hin außerordentlich vollständig. Das Gebiet der Meteorastronomie besaß bisher außer dem zum Teil schon überholten bzw. mit Rücksicht auf die neuere Entwicklung unvollständigen englischen Werke von Olivier, Meteors (1925) keine zusammenfassende neuere Darstellung. Vielmehr waren die Einzelarbeiten und kleineren Untersuchungen in der Literatur vollständig zerstreut, so daß es besonders für den Nichtfachmann außerordentlich schwierig war, in dieses Gebiet einzudringen. Diese auch für den Fachmann spürbare Lücke füllt das Buch von Hoffmeister in der besten Weise aus, ist es doch von berufenster Hand geschrieben.

Es handelt sich dabei um eine vollständige und gründliche, wie auch leicht faßliche Darstellung, die für den Fachmann ebenso wie für den gebildeten Laien von größtem Nutzen ist.

Wie bereits erwähnt, gliedert sich das Werk in einen astronomischen und geophysikalischen Teil. Nicht behandelt wurde hierbei die Meteoritenkunde, da für diese bereits gute Darstellungen vorhanden sind.

Der astronomische Teil behandelt zunächst die Beobachtungsverfahren sowie damit zusammenhängende Fragen. Daran schließt sich eine Behandlung des Geschwindigkeitsproblemes der Meteore an. Die verschiedenen Methoden der Auswertung der Beobachtungen zur Feststellung der Geschwindigkeiten werden angegeben. In zwei weiteren Abschnitten behandelt Hoffmeister die Ergebnisse der (zu einem großen Teil eigenen) Forschung. Es zeigt sich, daß zwischen kometarischen und interstellaren Meteoren streng unterschieden werden muß, welche einzeln in ihren Beziehungen zu dem interstellaren System der Kleinkörper durchgesprochen werden. Den Schluß des astronomischen Teiles bilden die Fragen des Alters und der Herkunft der Meteorite im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Radioaktivität.

Der geophysikalische Teil bringt eine Behandlung der Vorgänge vom Eintritt des Meteors in die Atmosphäre an: die atmosphärischen Bahnen, Anfangs- und Endhöhe, ungewöhnliche Höhen und Bahnlängen, und in einem weiteren Kapitel die Vorgänge bei Meteoritenfällen. Ein physikalischer Abschnitt behandelt die Schallerscheinungen sowie eingehend die Theorie des Leuchtvorganges mit einer kritischen Darstellung der verschiedenen Ansichten über das Leuchten der Meteore, weiterhin die Lichtkurven und Farben der Meteore, schließlich Meteorspektren und Meteorschweife.

Zum Schluß wird noch auf die Bedeutung der Meteorforschung für die Physik der Atmosphäre eingegangen, ein außerordentlich interessantes Kapitel, besonders im Hinblick auf die neueren Forschungen.

Wie man bereits aus dieser kurzen Übersicht erkennen kann, handelt es sich um eine streng systematische, vollständige und klare Arbeit, für die man Hoffmeister außerordentlich dankbar sein muß.

R. Lauterbach.

Berichtigung

zu der Arbeit E. H. Linckh, Eine neue Brückenschaltung zur Kurvenformmessung, Physikalische Zeitschrift **38**, 105–111, 1937, Heft 4.

In der Gleichung (4) auf Seite 107 ist anstelle des Ausdruckes

$$j\omega n\left(\frac{1}{R_2}+\frac{L}{R(R_3+R_4)+R_3R_4}+CR_1\right)$$

zu lesen:

$$j\omega n\left(L\left(\frac{1}{R_2}+\frac{R_3+R_4}{R(R_3+R_4)+R_3R_4}\right)+CR_1\right).$$

NACHRICHTEN.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Helsinki Dr. Gustav Komppa, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Frankfurt a. M. Dr. rer. nat. Karl Wilhelm Meißner.

Gestorben: das frühere Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Geh. Oberregierungsrat Dr. Wilhelm Jaeger, der Meteorologe der Deutschen Sternwarte in Hamburg Professor Dr. Kurt Gentzen.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. I. Vj. 1937: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.